



**Samuel Coutinho dos
Santos**

**Desenvolvimento de um Sistema de Medida Directa
do Efeito Magnetocalórico**



**Samuel Coutinho dos
Santos**

**Desenvolvimento de um Sistema de Medida Directa
do Efeito Magnetocalórico**



**Samuel Coutinho dos
Santos**

**Desenvolvimento de um Sistema de Medida Directa
do Efeito Magnetocalórico**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica do Professor Vítor Brás de Sequeira Amaral, Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação do Doutor João Cunha de Sequeira Amaral, Bolseiro de Pós-doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Aos meus pais, irmãos e namorada.

o júri

presidente

Prof. Doutor João Lemos Pinto

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e
Director do Curso de Engenharia Física da Universidade de Aveiro.

vogais

Prof. Doutor João Pedro Esteves de Araújo

Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto (Arguente).

Prof. Doutor Vítor Brás de Sequeira Amaral

Professor Catedrático do Departamento de Física da Universidade de Aveiro (orientador).

Doutor João Cunha de Sequeira Amaral

Bolseiro de Pós-doutoramento do Departamento de Física da Universidade de Aveiro (co-orientador).

agradecimentos

Uma vez mais gostaria de agradecer ao Prof. Doutor Vítor Amaral por me ter dado a oportunidade de integrar o seu grupo de trabalho, bem como por ter aceite orientar esta dissertação. Sempre entusiasta e com ensinamentos vários, ajudou sempre a que o desenvolvimento do trabalho que aqui se apresenta corresse pelo melhor. E, um muito sincero obrigado por ter sempre acreditado em mim e no meu trabalho, bem como pela oportunidade do estágio na empresa BOSCH Termotecnologia.

Ao Doutor João Amaral que ao longo destes anos de trabalho demonstrou sempre um enorme interesse em colaborar neste projecto, de forma que o mesmo fosse concretizado com sucesso. Um reconhecido obrigado pelo seu interesse, disponibilidade permanente e partilha de conhecimento sobretudo no que diz à análise e discussão dos resultados que foram surgindo ao longo de todo o trabalho experimental. Grato pela tua ajuda João.

Agradeço ao Sr. Ivo Mateus e Sr. Miguel Rocha pela construção do porta-amostra e melhoramentos seguintes do mesmo.

Agradeço ao Sr. Júlio Gonçalves pelos acessórios disponibilizados imediatamente para a construção da parte eléctrica do porta-amostras.

Agradeço aos meus colegas pela boa disposição e companheirismo que durante as horas da escrita desta dissertação, mesmo nos momentos mais aflitivos animaram a sala do 2º ciclo de mestrados.

Agradeço ao Professor Pedro Tavares (UTAD) pela amostra de manganite disponibilizada para a medida do EMC no sistema desenvolvido.

Agradeço ao Mestre Fábio Figueiras pelas ideias para a construção do porta-amostras.

Uma vez mais agradeço ao Doutor Mário Reis que ajudou na iniciação deste projecto. Já não fazendo parte do grupo deixou o seu importante contributo para o desenvolvimento do mesmo. Um abraço.

Aos colaboradores da empresa BOSCH Termotecnologia, Sandra Fernandes e Reginaldo Ferreira que contribuíram para a realização na mesma empresa de alguns testes realizados ao sensor infravermelhos, bem como pelo empréstimo da câmara termográfica e formação em cálculo de incertezas. A eles, o meu muito obrigado.

Um agradecimento aos meus pais, uma vez que sem eles, este trabalho não se teria realizado.

E a ti Ana, um muito obrigado pelo teu incansável apoio.

palavras-chave

Efeito Magnetocalórico, Sensor de Temperatura por Infravermelhos, Termopar, Gadolínio, Temperatura, Campo Magnético, Câmara Termográfica

resumo

No presente trabalho é desenvolvido um novo sistema de medida do efeito magnetocalórico através do método directo. O sistema utiliza para a realização da medida um termopar e um sensor infravermelhos. A leitura da variação de temperatura é assim determinada com e sem contacto térmico entre a respectiva sonda de leitura e a amostra. Para isso, foi necessário idealizar e construir um porta-amostra que fosse capaz de suportar a medida sem contacto usando o sensor infravermelhos, um termopar e um sistema de variação de temperaturas apropriado para a medida dinâmica do efeito magnetocalórico. Para o processamento e visualização dos resultados, bem como para aquisição dos dados foi desenvolvido em paralelo com o trabalho experimental, um software, cujas funcionalidades e ferramentas são também apresentadas. Foram analisados vários parâmetros e realizadas várias medidas para a validação do sistema quanto ao tempo de resposta, sensibilidade e induções nas sondas de leitura. O efeito magnetocalórico foi medido em simultâneo pelo termopar e sensor infravermelhos para duas amostras diferentes de Gadolínio metálico à temperatura ambiente e em varrimento de temperaturas. Um método de correcção foi usado para estimar o valor esperado da variação de temperatura e justificar os desvios com os valores determinados. Por fim, mediu-se também o efeito magnetocalórico utilizando uma câmara termográfica.

keywords

Magnetocaloric Effect, Infrared Temperature Sensor, Thermocouple, Gadolinium, Temperature, Magnetic Field, Thermal Camera

abstract

In the present work a new system to measure the magnetocaloric effect using the direct method is developed. The system uses a thermocouple and a infrared sensor to measure. The temperature change is measured with (thermocouple) and without contact (infrared sensor) between the probes and the sample. It was necessary to devise and fabricate a sample holder to support the infrared sensor, the thermocouple and a system to measure the temperature dependence of the magnetocaloric effect. For processing, visualization and data acquisition of the results was also developed a software in parallel with the experimental work, whose features and tools are presented in this work. Some parameters were analyzed and some measurements were performed in order to validate the system with respect to the response time, sensitivity and inductions in the reading probes. The magnetocaloric effect was measured simultaneously by the thermocouple and by the infrared sensor for two different samples of gadolinium metal, at environment temperature and scanning temperatures. A correction method was used in order to estimate the real value of the temperature change and justify the deviations in the determined data. Magnetocaloric effect measurements were also carried out with a thermographic camera.

Comunicações

O trabalho realizado no âmbito desta tese de mestrado deu origem à apresentação no evento "*First Enermat Transnational Workshop and Business Meeting*" a 2 e 3 de Novembro em Liverpool, Inglaterra.

Índice

Comunicações	i
Índice	iv
1 Introdução	1
1.1 Princípio Físico do Efeito Magnetocalórico	2
1.1.1 Processos Termodinâmicos	3
1.2 Métodos de Medida do Efeito Magnetocalórico	3
1.2.1 Método Directo	4
1.3 Propriedades magnetocalóricas dos materiais	5
2 Sistemas existentes de Medida Directa do Efeito Magnetocalórico	6
2.1 Método Directo com campo variável	6
2.2 Método Directo com campo fixo	7
2.3 Outros métodos de medida	9
3 O novo Sistema de Medida Directa do Efeito Magnetocalórico	10
3.1 <i>Setup</i> experimental	11
3.2 Porta-Amostras	13
3.2.1 Peças e material	13
3.2.2 Estrutura do porta-amostras	15
3.2.3 Mecanismo de movimento da amostra	16
3.2.4 Sistema de variação de temperatura	17
3.3 Condições <i>Standard</i> do funcionamento do Sensor de Infravermelhos	19
3.3.1 Calibração Sensor <i>IRt/c.3X-K-80F/27C</i>	20
3.4 Instrumentação Electrónica associada	21
3.5 O <i>Software - Direct MCE</i>	22
4 Apresentação e Análise de Resultados	24
4.1 Validação do sistema de medida	24
4.1.1 Medida do efeito magnetocalórico numa amostra de Cobre e Teflon	24
4.1.2 Tempo de resposta do termopar e sensor infravermelhos	26
4.2 Medida do Efeito Magnetocalórico em amostras com T_c perto da temperatura ambiente	30
4.2.1 Amostra de Gd Comercial	30
4.2.1.1 Efeito Magnetocalórico à temperatura ambiente	30

4.2.1.2	Medida dinâmica do Efeito Magnetocalórico	32
4.2.2	Amostra de Gd de Ames	34
4.2.2.1	Efeito Magnetocalórico à temperatura ambiente	34
4.2.2.2	Medida dinâmica do Efeito Magnetocalórico	35
4.2.3	Comparação entre o Gd comercial e de Ames	38
4.2.4	Correcção do critério usado	40
4.3	Medida do Efeito Magnetocalórico utilizando uma câmara Termográfica . . .	43
5	Conclusões e Trabalhos Futuros	46
	Referências	50

Introdução

Nos dias de hoje, a procura de novas tecnologias tem vindo a assumir um interesse crescente na preservação e criação de um crescimento sustentável que pretende amenizar os prejuízos causados ao meio ambiente. É com base nisto que se têm vindo a intensificar as tecnologias na área da refrigeração, com o intuito de serem substituídos os actuais sistemas de refrigeração. Baseados na compressão e descompressão mecânica de gases nocivos, estes agentes também são responsáveis pela destruição da camada de ozono. Além de baixa eficiência, os mesmos possuem um consumo energético significativo no panorama global [1]. Com fim a uma alternativa mais económica, eficiente e ecológica, a refrigeração magnética, assente no fenómeno do Efeito Magnetocalórico (EMC) tem sido desenvolvida por um grande número de cientistas e engenheiros e apontada como a alternativa mais promissora.

O Efeito Magnetocalórico foi descoberto pelo físico alemão E. Warburg (1846-1931) em 1881, quando este verificou que uma amostra de Ferro puro aquecia ao ser aproximada de um forte campo magnético e em contra-partida o afastamento do campo magnético faria com que a amostra arrefecesse, voltando ao fim de algum tempo à temperatura inicial [2]. Surgiu assim a ideia de desenvolver um sistema de refrigeração magnética através da magnetização e desmagnetização dos materiais.

Os primeiros avanços foram dados por P. Debye (1884-1966) e W. F. Giaque (1895-1982), dois cientistas que no início dos anos vinte propuseram a refrigeração por via da desmagnetização adiabática [3] e [4]. Esta tecnologia de refrigeração foi inicialmente demonstrada experimentalmente pelo químico W. F. Giaque e seu colega Dr. MacDougall em 1933, quando os mesmos construíram um sistema de refrigeração magnético, que conduzia materiais a temperaturas extremamente baixas. O sistema desenvolvido valeu-lhes o prémio Nobel da química em 1949 [5]. Vários avanços da utilização do efeito magnetocalórico aconteceram desde 1933, mas foi em 1976, no célebre trabalho reportado por G. V. Brown, que pela primeira vez ficou demonstrado experimentalmente a viabilidade da utilização do Efeito Magnetocalórico numa amostra de Gadolínio (Gd) à temperatura ambiente [6]. Mais recentemente, a descoberta do Efeito Magnetocalórico Gigante pelo Professor Gschneidner em 1997 e a descoberta do Efeito Magnetocalórico Colossal pelo grupo de Sérgio Gama em 2004, reportaram ser grandes marcos para o avanço e interesse na refrigeração magnética [7] e [8]. Estas descobertas têm atraído inúmeros cientistas e companhias mundiais para o desenvolvimento de novos materiais a serem utilizados nos sistemas de refrigeração magnética, à temperatura ambiente. Nos últimos anos, mais de 25 laboratórios implementaram refrigeradores magnéticos à temperatura ambiente, no entanto, o desafio de agora passa por encontrar um material de baixo custo e bom condutor de calor que não oxide facilmente e opere com eficiência no intervalo de temperaturas entre -20°C e 40°C [7].

No presente trabalho, com vista à investigação desses novos materiais é descrito o desenvolvimento e implementação de um novo sistema de medida sem contacto do EMC. Pretende-se assim estudar as potencialidades do novo protótipo de medida do EMC desenvolvido, com vista à caracterização de toda a dinâmica do efeito magnetocalórico em materiais. Para isso é utilizado um sensor de infravermelhos como método inovador da medida, ao invés do tradicional termopar, possibilitando assim a aquisição da medida sem contacto para diferentes amostras submetidas a diferentes variações de campo magnético.

No seguimento do meu projecto de licenciatura onde foi proposta e testada a possibilidade da medida do EMC sem contacto utilizando o sensor de infravermelhos [9], no presente trabalho é criado o sistema para a realização da medida. A parte experimental diz essencialmente respeito ao desenvolvimento de um novo porta-amostras capaz de fornecer de uma forma eficaz, melhor informação das propriedades magnetocalóricas das amostras. Paralelamente foi desenvolvido um novo software em *LabVIEW*, adequado às necessidades dos estudos experimentais. Por ser uma projecto inovador e completamente novo foi necessário dispendir inúmeras horas de laboratório para solucionar problemas de engenharia, aos quais no momento de todo o processo de desenvolvimento fomos alheios.

Os resultados obtidos, aqui apresentados pretendem validar o novo sistema de medida do EMC utilizando o método directo, sem contacto e demonstrar a sua aplicabilidade, assim como a sensibilidade e aplicação deste para investigações futuras.

1.1 Princípio Físico do Efeito Magnetocalórico

Como o próprio nome indica, o Efeito Magnetocalórico é um fenómeno magnetotérmico que envolve uma variação de temperatura reversível num material magnético, quando ocorre uma variação de campo magnético aplicado. Este efeito, intrínseco a todos os materiais magnéticos, ocorre com maior ou menor intensidade, dependendo das características de cada um. Cabe também realçar que nos materiais ferromagnéticos, o EMC é maior em torno da temperatura de transição de fase, temperatura de Curie, T_c [10].

O conceito físico do fenómeno EMC pode ser compreendido como o efeito do acoplamento spin-rede [11], considerando um sistema magnético onde existem duas contribuições para a entropia total: (1) a entropia magnética (S_M), associada à orientação dos momentos magnéticos (alinhamento dos spins magnéticos - magnetização) da rede magnética e (2) a entropia da rede cristalina (S_R), associada à vibração dos átomos na rede. Para melhor compreensão do conceito, na figura 1.1 é considerado um material ferromagnético à temperatura T em condições adiabáticas, com e sem campo magnético aplicado.

Quando num processo adiabático (entropia total mantém-se constante) é aplicado um campo magnético, o resultado é de orientar os momentos magnéticos dos átomos diminuindo a entropia magnética. Ocorre, assim uma variação de entropia ΔS , que corresponderá a um fluxo térmico, Q [12] e [13]:

$$Q = T\Delta S \quad (1.1)$$

Por consequência a entropia da rede deverá aumentar em igual proporção da diminuição da entropia magnética, por forma que a entropia total do sistema seja mantida constante no processo adiabático. Como resultado do acoplamento das entropias, os átomos vibram com maior intensidade, gerando-se assim um aumento de temperatura. Esse aumento de temperatura corresponde a uma variação de temperatura, ΔT , que depende do calor específico, C_p do material [12] e [13].

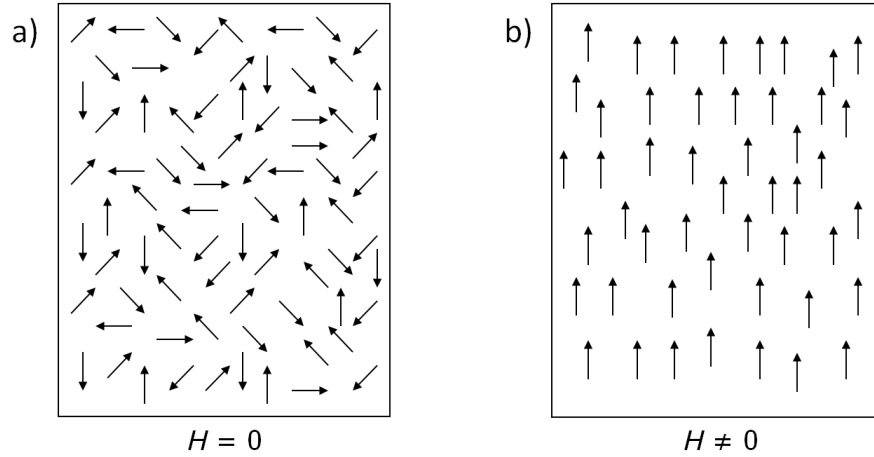


Figura 1.1: Entropia magnética de um material ferromagnético: (a) com campo magnético aplicado e (b) sem campo magnético aplicado

$$\Delta T = \frac{Q}{C_p} \quad (1.2)$$

Reciprocamente, quando o campo magnético é removido, os momentos magnéticos desorganizam-se e a entropia da rede diminui retomando o seu estado inicial, o que se traduz numa diminuição da temperatura do material magnético [11].

1.1.1 Processos Termodinâmicos

De forma a perceber mais quantitativamente o EMC, analisemos o gráfico e esquemas da figura 1.2, onde se encontra ilustrada a curva da entropia total em função da temperatura, com e sem aplicação de campo magnético. Através do gráfico 1.2 podemos ver que o aumento de temperatura do material resulta também no aumento da entropia do material. Porém, quando é aplicado um campo magnético o resultado é a diminuição da entropia total do sistema. Num processo isotérmico, quando o sistema está numa dada temperatura, no ponto B, e é aplicado um campo magnético isotermicamente, o sistema evolui para o ponto A, diminuindo a entropia do sistema. Contrariamente, num processo adiabático, ou seja, se não houver trocas de calor entre o material e o meio ambiente, o sistema evolui do ponto B para o ponto C, quando é aplicado um campo magnético. O resultado traduz-se num aumento de temperatura dado pela diferença isoentrópica das temperaturas nesses pontos (B e C), correspondente ao EMC do material propriamente dito. A partir destes dois processos termodinâmicos, variação de entropia magnética (ΔS_M), e variação da temperatura adiabática (ΔT_{ad}) podemos caracterizar o potencial magnetocalórico de qualquer material magnético, bem como idealizar ciclos termomagnéticos com base à produção de refrigeradores magnéticos.

1.2 Métodos de Medida do Efeito Magnetocalórico

Os métodos de medida do EMC podem ser divididos em dois tipos: directo e indirecto [1]. No método directo o material é sujeito a uma variação de campo magnético, ΔH , e a sua variação de temperatura, ΔT , é medida. Em contra-partida, no método indirecto a variação de entropia, ΔS , é determinada com base nos valores experimentalmente obtidos da magnetização e/ou calor específico em função do campo magnético e temperatura:

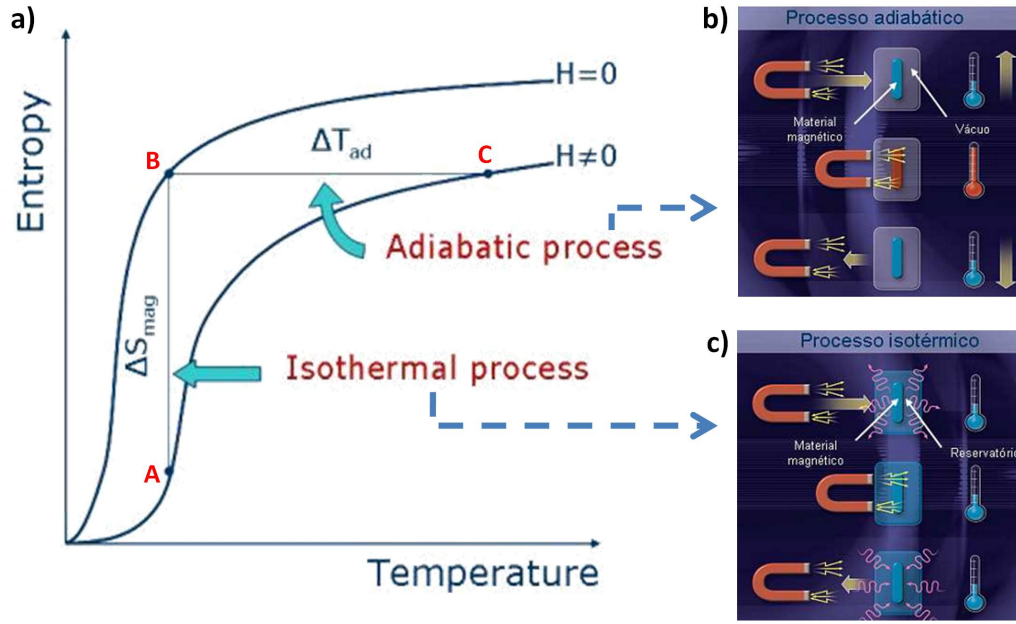


Figura 1.2: a) Entropia magnética em função da temperatura com e sem campo magnético aplicado, b) processo adiabático, caracteriza a variação de temperatura (ΔT_{ad}) no material consoante a aplicação ou remoção do campo magnético externo e c) processo isotérmico, caracteriza a variação de entropia (ΔS_M) no material consoante aplicação ou remoção do campo magnético externo [14] e [15]

1. A partir da medida da magnetização em função do campo magnético e temperatura, i.e., $M(H, T)$ para uma variação de campo de H_i para H_f :

$$\Delta S(T)_{\Delta H} = \int_{H_i}^{H_f} \left(\frac{\partial M(T, H)}{\partial T} \right)_H dH \quad (1.3)$$

2. A partir do calor específico:

$$\Delta S(T)_{\Delta H} = \int_0^T \frac{C(H_f) - C(H_i)}{T} dt \quad (1.4)$$

1.2.1 Método Directo

No método directo é medida a variação de temperatura em condições adiabáticas, ΔT_{ad} , pelo efeito magnetocalórico. A diferença entre a temperatura inicial, T_i , e a temperatura final, T_f , da amostra é o resultado de esta ter sido submetida a uma variação de campo magnético, ΔH , de H_i a H_f . Desta forma, o EMC da amostra à temperatura inicial, quando aplicado uma variação de campo, é dado por:

$$\Delta T_{\text{ad}}(T_i)_{\Delta H} = T_f - T_i \quad (1.5)$$

Neste tipo de medidas, como fonte do campo magnético é normalmente usado um campo pulsado (taxas 10^2 T/s ou superiores) ou um electroímã que varia à taxa de aproximadamente 1 T/s ou, então é utilizado um campo fixo onde se faz deslocar a amostra para o interior e/ou exterior do campo magnético. Tipicamente, nesta técnica de medida, o campo magnético inicial é considerado zero [1].

A medida do EMC por este método é habitualmente feita com contacto directo entre a

sonda de leitura e a amostra [16]. Usualmente, é utilizado um termopar de contacto com a amostra para a leitura das temperaturas. Porém, a medida também pode ser realizada sem a existência de um contacto directo da sonda com a amostra (medida de não-contacto) não muito usual na literatura [16] e [9]. Devido às suas preeminências e potencialidades, esta nova técnica pode vir a solucionar alguns problemas que têm sido mencionadas na literatura, acerca da técnica de contacto directo.

Na medida directa do EMC é fundamental ter medidas rápidas durante aplicação do campo, de modo a se conseguir condições próximas de adiabáticas, antes que a amostra regresse ao estado de equilíbrio térmico; o que muitas das vezes é difícil, pois depende da resposta térmica da sonda de medida e do isolamento térmico. Um dos problemas destas medidas está relacionado com a precisão dos dados, sendo estes afectados, na maioria dos casos pelos erros dos aparelhos (sensor, campo magnético). A estimativa e análise do erro é feita muitas das vezes recorrendo à comparação de medidas efectuadas com um material padrão [16].

1.3 Propriedades magnetocalóricas dos materiais

Como referenciado na secção 1.1, o valor do EMC de materiais ferromagnéticos é de maior intensidade quando a sua temperatura se encontra perto da temperatura de *Curie*, T_c . Esta temperatura delimita a transição ferromagnética/paramagnética do material. Os materiais com um T_c perto da temperatura ambiente e com elevado EMC são candidatos para aplicações de refrigeração magnética à temperatura ambiente.

O Gadolínio, um metal ferromagnético da família das terras raras, começou por ter uma aplicação importante da sua utilização em refrigeradores magnéticos, pois apresenta uma temperatura de *Curie* próxima dos 291 K [10]. Torna-se importante ter medidas da variação da temperatura adiabática, ΔT_{ad} em função da temperatura, com fim à determinação da intensidade máxima do EMC perto de T_c . Na figura 1.3 é ilustrado o ΔT em função da temperatura para diferentes amostras. A investigação centra-se agora na procura de materiais com uma elevada intensidade de EMC, próximo da temperatura ambiente.

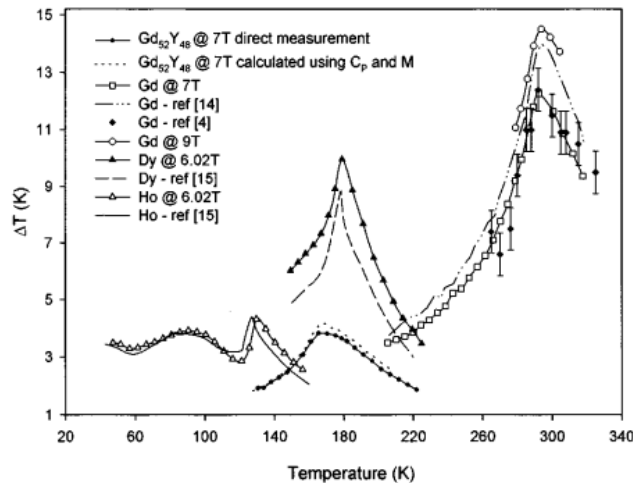


Figura 1.3: Variação da temperatura em função da temperatura para amostras metálicas de Gd, Dy, Ho e $Gd_{52}Y_{48}$ [17]

Sistemas existentes de Medida Directa do Efeito Magnetocalórico

Neste capítulo é feita uma revisão de alguns sistemas experimentais existentes que permitem realizar medidas do EMC pelo método directo. Durante os últimos anos, têm sido desenvolvidos diversos sistemas para a medida do EMC em amostras usando o presente método, os quais se dividem essencialmente em 2 grupos distintos: sistema de medida com campo fixo e campo variável [1].

2.1 Método Directo com campo variável

Em 1926, Weiss e Forer vieram propor um sistema de medida do EMC usando o método directo, baseado na aplicação e remoção do campo magnético numa amostra, provocado por um electroímã [18].

Mas, foi apenas no ano de 1969, que Clark e Callen realizaram as primeiras medidas com o método proposto. Usando uma amostra de Ferro-Ítrio e um intenso campo magnético até 11 T, foi medida a variação de temperatura na amostra utilizando um termopar [20].

Mais tarde, no ano de 1981, Benford e Brown mediram o EMC numa amostra de Gd policristalino, num intervalo de temperaturas compreendido entre 190-370 K com campos magnéticos de 1 a 7 T gerados por um solenóide à taxa de 1T/s até ao valor desejado, realizada em 60 s [19]. O sistema bastante complexo para a data permitiu medidas numa câmara de vácuo, e de modo a minimizar a dissipação térmica, a amostra foi fixa entre duas peças de Teflon. Para um rápido arrefecimento e aquecimento foi usado respectivamente, azoto líquido e um aquecedor de 10 W. Um termopar controlava a temperatura da câmara e um segundo media o EMC da amostra. A figura 2.1 ilustra o sistema de medida.

Um outro sistema para a medida directa do EMC surgiu no ano de 1997, proposto por Dan'kov [21]. Poucas foram as diferenças comparativamente com o anterior. A metodologia foi muito idêntica, assim como todo o aparato instrumental usado durante a medida. Este sistema com campos

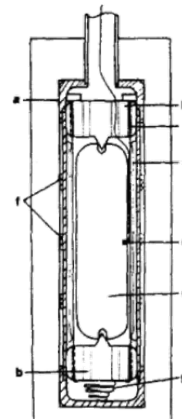


Figura 2.1: Sistema de suporte da amostra: (a) câmara de cobre; (b) acessórios em *Teflon*; (c) blindagem da radiação; (d) amostra de Gd; (e) termopar; (f) aquecedor; (g) mola não magnética [19]

magnéticos pulsados até 8 T e um intervalo de temperaturas mais alargado, compreendido entre 8 e 400 K, teve como principal objectivo testar a eficiência da técnica experimental, bem como a rapidez do aparelho e a precisão na medida directa do EMC. Das medidas realizadas, o período requerido pelo campo para alcançar o valor máximo foi contabilizado em 0,08 s, com uma duração total do pulso de 0,2 s. Valores que se diferenciam bastante dos apresentados no sistema de Benford e Brown, e que permitiram demonstrar experimentalmente que a troca de calor com o ambiente para este período diminui a temperatura da amostra em menos de 2 %. Assim, é possível realizar experiências sem colocar a amostra numa câmara de vazio [21].

Um termopar com 50 μm de diâmetro, possibilitou uma maior redução da massa deste comparativamente com a das amostras (tipicamente 1 g de massa), o que se traduziu numa diminuição da carga térmica, reduzindo assim, as perdas de calor através dos fios eléctricos do termopar, estabelecendo que a inércia térmica no seu sistema seria desprezável para pulsos magnéticos iguais ou superiores a 0,2 s. Dan'kov, em 1997, concluiu assim que o seu sistema de campo pulsado media o EMC com uma precisão de 8-15 %, dependendo do valor do EMC e da gama de temperaturas [21].

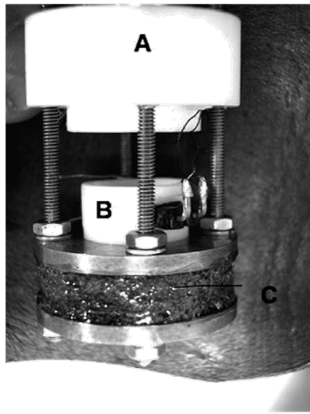


Figura 2.2: Porta-amostras alterado nos laboratórios de Oxford para medida do EMC: (A) e (B) são placas em *Teflon* para segurar a amostra; (C) fio de manganina enrolado em torno de um suporte de cobre a funcionar como um aquecedor [22].

magnéticos até 1 T/s. A temperatura na amostra foi monitorizada continuamente através de um nanovoltímetro digital da *Agilent* 34420A. No intervalo de temperatura de 100 a 340 K, foi usado uma taxa de aquecimento de $1 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ afim de garantir a estabilidade térmica após o aquecimento da amostra devido à variação do campo magnético. A partir deste controlo de temperatura o sistema mede o EMC numa temperatura estática.

Por último, a empresa Russa *AMT&C*® disponibiliza desde 2009 um sistema comercial de campo variável [23]. Um crióstato com azoto líquido permite medidas entre 150 a 365 K, com variações de campo magnético até 6 T/s. A figura 2.3 ilustra o sistema comercializado.

Mais recentemente, um outro sistema de medida directa do EMC usando um rápido dispositivo automático foi desenvolvido por Fabio Canepa e colaboradores em 2005 [22]. O porta-amostras do sistema é ilustrado na figura 2.2 sendo constituído por duas peças em *teflon* A e B, as quais suportam a amostra e providenciam um bom isolamento térmico desta, tornam as condições mais próximas de um sistema adiabático. A peça de *teflon* superior é móvel e pode ser ajustável de modo a fixar amostras com diferentes tamanhos. A experiência foi realizada em condições de alto vácuo ($\approx 10^{-7} \text{ bar}$), e para a leitura da variação de temperatura na amostra foi também utilizado um termopar de contacto com pasta térmica, afim de garantir um bom contacto térmico.

O porta-amostras foi introduzido no interior de um cilindro cheio com azoto líquido. No seu exterior foi colocado um solenóide que permitia campos

2.2 Método Directo com campo fixo

Um solenóide supercondutor pode produzir campos magnéticos intensos, podendo alcançar dezenas de Tesla em regime estático, enquanto que o campo produzido por um electroímã

comum tem uma intensidade máxima de 2 T, onde os tempos de ascensão podem demorar alguns segundos, comparado com alguns minutos para um solenóide supercondutor. De acordo com a estimativa feita por Tishin em 1988, o tempo ascendente do campo não deve ultrapassar os 10 s [24]. Por causa destas limitações, as medidas do EMC usando campos variáveis tornam-se por vezes difíceis, senão impossíveis, no caso da utilização de um solenóide supercondutor.

De modo a ultrapassar os elevados tempo de ascensão dos campos magnéticos foi proposto por Tishin, em 1988, um mecanismo de medida de campo fixo, com amostra móvel. Inicialmente a amostra é colocada fora do solenóide [24]. Quando o campo no solenóide atinge o valor máximo a amostra é colocada rapidamente no interior do campo (tempo ≈ 1 s). Após a fixação da amostra no centro do solenóide é medida a temperatura na amostra.

As principais fontes de erros encontradas por Tishin foram, sobretudo: perdas térmicas no contacto entre o termopar e amostra, perdas através dos fios de contacto do termopar e emissão de calor, e perdas de calor devido a correntes de *Foucault*. O erro total da medida determinado para este sistema foi de aproximadamente 10%.

Adicionalmente em 1997, Gopal utilizando a plataforma do sistema comercialmente disponível, *Quantum Design Physical Property Measurement System* adaptou-o para realizar medidas do EMC com a particularidade de usar amostras com diferentes geometrias (granel, pó, flocos,...)[17]. O sistema que inclui um microprocessador dedicado, elimina a necessidade de usar fontes de corrente ou voltagem e amplificadores *lock-in* independentes. Para a variação do campo magnético na amostra, um actuador linear pneumático acoplado ao eixo do porta-amostras movimenta a amostra para o interior e exterior do campo. O aparelho é capaz de medir o EMC num intervalo de temperaturas de 10 a 325 K utilizando campos magnéticos até 7, 9, 14 e 16 T, com temperatura controlada (estática) ou em varrimento.

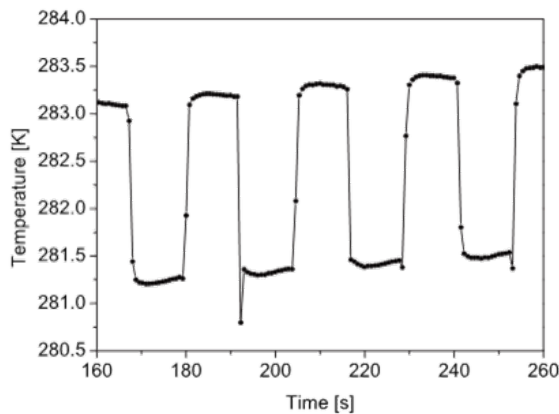


Figura 2.4: EMC em varrimento medido em 13 folhas de Gd durante aplicação e remoção do campo magnético de 1.1 T [25]

na avaliação do uso de uma ou 13 folhas de Gd separadas paralelamente, sendo depois submetidas sob diferentes orientações a diferentes campos magnéticos. Para a fixação das folhas de Gd, é usado um cilindro de plástico com um furo rectangular no seu interior onde são



Figura 2.3: *Magnetocaloric Effect Measuring Setup* [23]

Contrariamente ao que acontecera em outros sistemas, Gopal usou um *RTD* (*Resistance Temperature Device*) designado *Cernox*, ao invés do convencional termopar [17], [26] e [27]. Estes dispositivos têm permitido minimizar as induções que ocorrem na leitura do termopar devido ao campo magnético, assim como permitem tempos de resposta inferiores durante o processo de aquisição.

Mais recentemente o grupo Dinamarquês de Risø tem vindo a investigar o EMC com a dependência da temperatura, do campo magnético e do sentido de orientação da amostra com o campo [25].

A parte experimental desse estudo consta

inseridas as várias folhas separadas de 0,8 mm entre si. Através da rotação do cilindro, os testes são realizados paralelamente e perpendicularmente ao campo, afim de verificar o factor desmagnetizante da orientação da amostra com o campo.

Utilizando um ímã permanente do tipo *Halbach* com campo magnético máximo de 1,1 T, o cilindro é inserido para o interior e exterior do campo através da acção de um mecanismo de movimento. O deslocamento da amostra é de aproximadamente 1 s, com períodos de 10 segundos de medida. Como tem sido habitual nestes sistemas, a detecção do sinal medido é feita usando um termopar, com um tempo de amostragem de $\approx 0,76$ s. A figura 2.4 ilustra o EMC ao longo do varrimento de temperaturas.

Actualmente a *AMT&C*[®] também disponibiliza um outro sistema comercial concebido para as medidas de EMC [23]. O setup experimental visível na figura 2.5 mede variações de temperatura num intervalo de 273 a 370 K utilizando um termopar. Este possui a particularidade de a variação de campo ser feita movimentando linearmente a fonte permanente do campo magnético durante o processo da medida, invés do porta-amostras como é habitual. O sistema opera em modo automático através de um software desenvolvido em programação *LabView* e possibilita a investigação de mais de 20 amostras por dia.



Figura 2.5: *Setup for express measurements of magnetocaloric effect* [23]

2.3 Outros métodos de medida

Além da usual medida de variação de temperatura com o termopar, há também outros métodos de medida do EMC. São estes, o método termoacústico e a medida directa da variação de entropia usando um *Peltier*.

Gopal, em 1995 propôs a medida do EMC através do método de não-contacto [28]. Esta técnica de medida baseada no princípio termoacústico, mede variações de temperatura periódicas na superfície da amostra devido à aplicação de um pequeno campo magnético AC sobreposto a um campo magnético DC, induzindo ondas de pressão que são detectadas através de um microfone. Desta forma, o método tenta evitar alguns problemas reportados pelos métodos convencionais, tais como: induções no termopar, perdas de calor, massa do termopar, entre outras.

A técnica tem sido testada num intervalo de temperaturas de 260 a 305 K e com a capacidade de produzir campos magnéticos até 0,45 T.

Uma outra técnica desenvolvida por Basso em 2008, tem também permitido através de uma medida directa determinar a variação de entropia em materiais magnéticos [29]. O método consiste em usar uma célula de *Peltier* a funcionar como sensor de fluxo de calor e bomba de calor em simultâneo. Com este método, tem sido possível medir directamente o EMC em diversas amostras magnéticas.

O novo Sistema de Medida Directa do Efeito Magnetocalórico

No decorrer dos trabalhos do projecto de licenciatura que desenvolvi, intitulado Medida Directa do Efeito Magnetocalórico com Sensor de Infravermelhos [9], tornou-se cada vez mais evidente a necessidade de desenvolver um sistema de medida do EMC sem contacto, mais eficaz, capaz de produzir medidas mais rápidas e facilmente reprodutivas. Por esse motivo tornou-se clara a necessidade de aperfeiçoar o sistema desenvolvido anteriormente, melhorando o funcionamento do mesmo e tentando dar resposta às questões/problemas mencionados igualmente no projecto referido [9].

Durante o decorrer deste trabalho optimizou-se o sistema de medida em inúmeras vertentes. Foi também desenvolvido de raiz um *software* mais complexo de forma a acompanhar as medidas experimentais em tempo real. A taxa de aquisição foi melhorada de modo a satisfazer as necessidades em termo dos tempos de resposta pretendidos e tentou criar-se condições o mais adiabáticas possível, tornando o sistema capaz de realizar medidas dinâmicas em função da temperatura. Estes desenvolvimentos demonstraram-se cruciais para tornar o sistema o mais próximo das condições ideais para a medida do EMC através do método directo, sem contacto. Nas secções seguintes deste capítulo apresentamos as alterações propostas. No capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos por este novo sistema.

Propõe-se um sistema de medida baseado na utilização de um sensor ou pirómetro com detecção de sinal por infravermelhos a operar na determinação da temperatura.

Os sensores infravermelhos (sensores IR) têm vindo a demonstrar excelentes propriedades na detecção da temperatura por radiação IR, sem contacto directo com o corpo relativamente ao qual se pretende medir a temperatura.

Os princípios físicos subjacentes ao funcionamento do sensor IR não permitem ainda uma reprodutibilidade constante comparativamente com um simples termopar de contacto. Porém, com os avanços tecnológicos, este tipo de dispositivos têm vindo a merecer uma maior confiança por parte das áreas de investigação, assim como a sua implementação na indústria tem vindo a tornar-se cada vez mais uma realidade. As características deste tipo de sensores são:

1. Auto-alimentado;
2. Sinal do *output* igual ao de um termopar convencional;
3. Repetibilidade 0,01 °C;

4. Tempos de resposta rápidos ($\approx 0,1s$);
5. Boa resolução ($\approx 0,0001\text{ }^{\circ}\text{C}$);
6. Tamanho reduzido ($\approx 1 \times 5\text{ cm}$);
7. Baixo custo ($\approx 200\text{-}500\text{ €}$).

As características apresentadas podem ser favoravelmente comparadas com as características dos termopares utilizados nos sistemas convencionais de medida directa do EMC. Destacamos assim as características que dizem respeito aos tempos de resposta e à resolução uma vez que conseguem superar algumas das actuais características dos termopares. Neste trabalho, é crucial ter um sistema com um rápido tempo de resposta e boa resolução em temperatura.

As principais fontes de erro da medida do EMC evidenciadas na literatura provêm sobretudo da utilização do termopar na medida da variação de temperatura. Um mau contacto entre a amostra e a sonda de medida, induções no termopar devido ao campo magnético, perdas de calor no contacto e ao longo dos fios, assim como o longo tempo de resposta foram dos problemas mais reportados pelos autores. Como alternativa à utilização do uso do termopar, propõe-se neste trabalho um sistema de medida baseado na utilização de um sensor de infravermelhos para determinar a variação de temperatura, afim de evitar os problemas mencionados.

A utilização deste tipo de dispositivo de detecção de temperatura sem contacto abre-nos a possibilidade de medir amostras de espessura de centenas ou dezenas de nanómetros, isto é filmes finos. A dificuldade em realizar um bom contacto entre o filme e o termopar, o tempo de resposta lento e o facto de a massa do termopar não ser desprezável com a da amostra são sem dúvida problemas que impossibilitam a medida do EMC com termopar nestes materiais. Torna-se intuitiva a necessidade de existir um compromisso de rápida resposta térmica. Na impossibilidade de uma medida de variação da temperatura rápida, corremos o risco da temperatura dissipar-se antes da aquisição da leitura.

3.1 *Setup experimental*

O sistema de Medida Directa do EMC desenvolvido é constituído por um dispositivo de variação da temperatura da amostra, um termopar de contacto, um sensor IR, equipamentos electrónicos de aquisição, fontes de corrente, um magnete de campo fixo e um computador. A figura 3.1 ilustra o sistema experimental desenvolvido neste trabalho.

O presente sistema está configurado para medir variações de temperatura na amostra a partir de um sensor IR (modelo "IRt/c.3X-k-80F/27C" da empresa *Exergen industries*) [30]. Este tipo de sensor opera num intervalo de temperatura de 0 a 70 $^{\circ}\text{C}$, onde o erro máximo admissível pelo fabricante é menor neste intervalo. Sendo o sensor IR o dispositivo *Standard* do sistema e a alternativa ao uso de sondas com contacto, não podemos deixar de comparar as leituras do sensor IR com as fornecidas por um termopar. Por este motivo, é também utilizado um termopar no sistema para a medida do EMC. O termopar de Alumel (95 % Níquel e 5 % Alumínio) e Chromel (90 % Níquel e 10 % Crómio) é constituído por fios de 80 μm de diâmetro com isolamento eléctrico. A escolha de um termopar com estas dimensões deve-se essencialmente à sua reduzida massa, característica que permite minimizar as perdas de calor através dos fios eléctricos e diminuir o tempo de resposta.

As medidas do EMC podem ser realizadas num intervalo de temperatura de 0 a 70 $^{\circ}\text{C}$ em varrimento. Para atingirmos esse intervalo de temperaturas é usada uma célula de *Peltier*

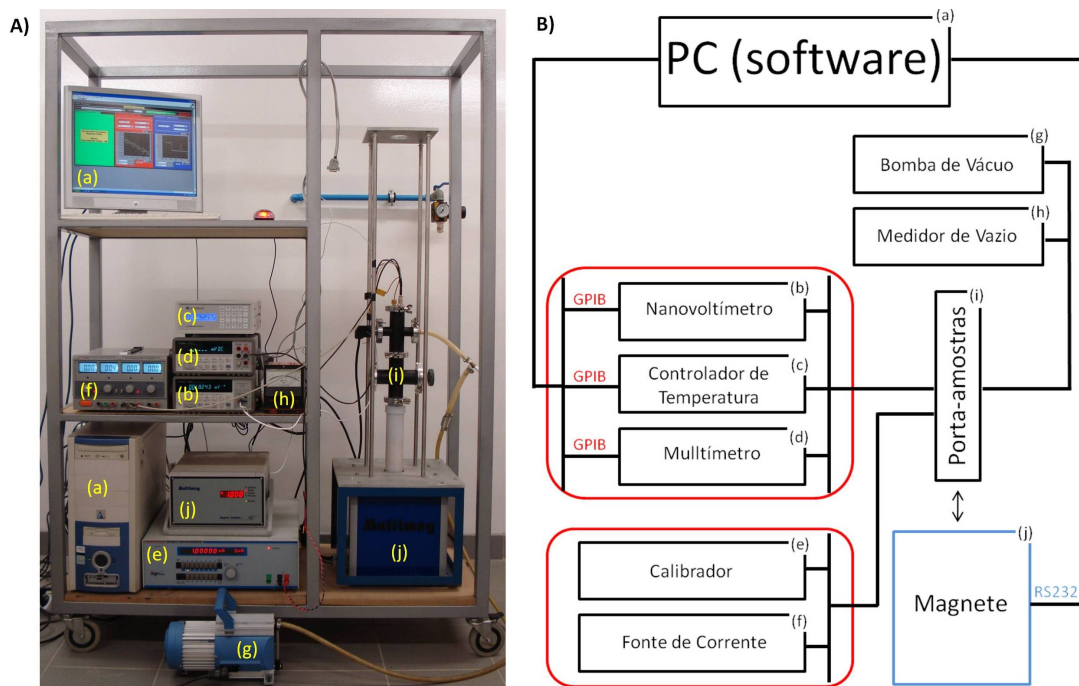


Figura 3.1: A) Sistema experimental utilizado na medida directa, sem contacto do EMC e B) Esquema do respectivo sistema experimental: (a) Computador; (b) Nanovoltímetro; (c) Controlador de Temperatura; (d) Multímetro; (e) Calibrador; (f) Fonte de corrente; (g) Bomba de vácuo; (h) Medidor de vazio; (i) Porta-amostras (j) Magnete de campo fixo

no interior do porta-amostras. O intervalo de temperaturas é restrito, visto que trabalhamos com um dispositivo *Peltier* limitado a um gradiente de temperatura próximo dos 67 °C. Porém, a temperatura mínima de funcionamento do sensor IR especificada pelo fabricante é de -30 °C.

O campo magnético é estabelecido através de um magnete (j) que possui uma zona central de campo com um perfil homogéneo e uniforme. A estrutura deste tipo de magnete baseia-se numa configuração de magnetos permanentes do tipo *Halbach*. Os elementos magnéticos que constituem o magnete, orientam-se de forma a criar no interior da cavidade um campo máximo de 1 T e fora aproximadamente nulo. Desta forma, o sistema permite medidas de EMC em campos magnéticos com intensidades de 0 a 1 T.

Visto que as medidas do EMC devem ser realizada sobre condições adiabáticas, o sistema foi configurado de modo a permitir, no futuro, medidas em vácuo ou com gás inerte residual. Conforme ilustrado na figura 3.1, o sistema já dispõe de equipamentos adequados para a realização das mesmas (bomba de vácuo (g) e medidor de vazio (h)). Não sendo porém uma condição fundamental, se a variação de campo for rápida, a sua existência terá também como objectivo evitar a formação de orvalho, e/ou humidade na superfície da amostra quando estas rondarem temperaturas ≤ 0 °C. A sua formação sobre a superfície das mesmas altera a emissividade do material durante a medida, bem como a leitura do sensor IR. Este é um ponto importante, uma vez que a emissividade dos materiais terá de ser sempre constante para que a calibração do sensor IR seja válida naquela superfície e medida.

Os sinais do EMC medidos pelo termopar e sensor IR são, respectivamente, lidos num controlador de temperatura (c) e nanovoltímetro (b). Próximo da amostra foi colocada uma sonda de Hall, alimentada com 1 mA de corrente através de um calibrador (e), que permite a leitura num multímetro (d) do valor da intensidade de campo magnético aplicado na amostra. Estes sinais são depois recolhidos em tempo real pelo computador (a) através

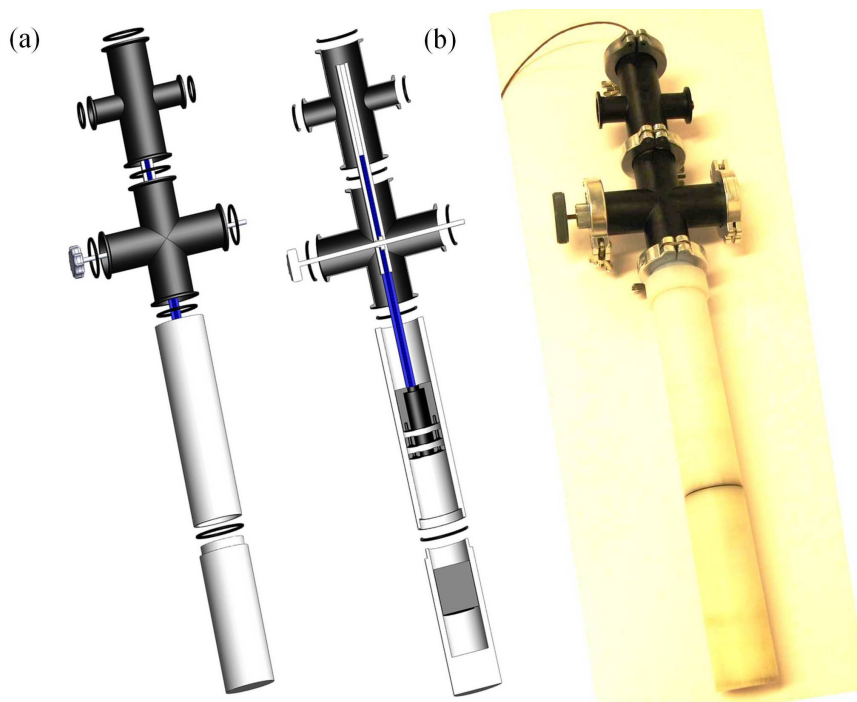


Figura 3.3: a) Modelação 3D do porta-amstras do sistema experimental; (b) Porta-amstras do sistema experimental da medida directa do EMC

dos trabalhos se iniciarem foram cuidadosamente escolhidos os materiais, de forma a que estes fossem adequados à situação experimental. O campo magnético ao qual as amostras são submetidas tem de ser o mais uniforme e homogêneo possível, garantindo que a amostra se encontra sobre as condições de intensidade de campo medido no centro da bobine. Deste modo torna-se clara a impossibilidade de usar materiais magnéticos que originariam uma alteração do fluxo das linhas de campo, assim como a alteração da intensidade e homogeneidade do campo nas amostras.

Outra propriedade física dos materiais a considerar é a sua baixa condutividade térmica (acima ou abaixo da temperatura ambiente). Garante-se assim um sistema mais adiabático, minimizando as trocas térmicas da amostra. Por fim, a capacidade de isolamento e estanquidade do material também tem que ser considerada para a utilização futura de medidas em vácuo.

A escolha dos materiais usados para o fabrico do porta-amstras foram os seguintes: *Nylon* (apresenta uma elevada resistência mecânica, caracteriza-se por ser um material duro e resistente ao impacto, baixo coeficiente de atrito e bom isolante para vácuo) e *Teflon*[®] (polímero com baixo coeficiente de condutividade térmica e de atrito). Materiais usados, respectivamente, nos sistemas correspondentes às secções 3.2.2 e 3.2.3.

No que se refere à compra de peças para a construção do porta-amstras, a escolha destas recaiu sobre: cruzetas de vácuo em policarbonato (baixo custo comparativamente com outras de diferente material, peso leve), anéis de centragem (acessórios de vácuo em Alumínio para fixação de *o-rings*), *o-rings* (vedantes em Neopreno suportados pelo anel de centragem), *clamps* (dobradiça em alumínio de aperto rápido), carroto (peça em Nylon usada como roda dentada para o deslizamento da cremalheira), cremalheira (peça em Delrin usada para o mecanismo de movimento da amostra) e *Peltier* (dispositivo utilizado no sistema de variação de temperaturas). Todos estes que constituem parte do sistema serão abordados em detalhe nas secções 3.2.3 e 3.2.4.

3.2.2 Estrutura do porta-amostras

O corpo do porta-amostras agrega todo o sistema mecânico de movimento da amostra e de variação de temperatura. Este corpo, tendo como finalidade inicial servir de estrutura de suporte a estes sistemas, será mais tarde também aproveitado para servir como câmara de vácuo. A estrutura externa é composta por um cilindro em *Nylon*, com 5,2 cm de diâmetro exterior (diâmetro do orifício do magnete) e 37 cm de altura. No seu interior existe uma cavidade cilíndrica com 4,0 cm de diâmetro e 33 cm de altura. Numa das duas extremidades desta estrutura a base é fechada (maciça) enquanto que na outra, uma cavidade aberta faz ligação com duas cruzetas de vácuo. Esta estrutura possibilita assim a existência de uma sistema fechado capaz de funcionar como câmara de vázio.

Sensivelmente a meio da estrutura existe uma rosca que permite a separação do cilindro em duas estruturas independentes, de modo que seja possível aceder ao interior da câmara. A figura 3.4 ilustra a câmara fechada e aberta.

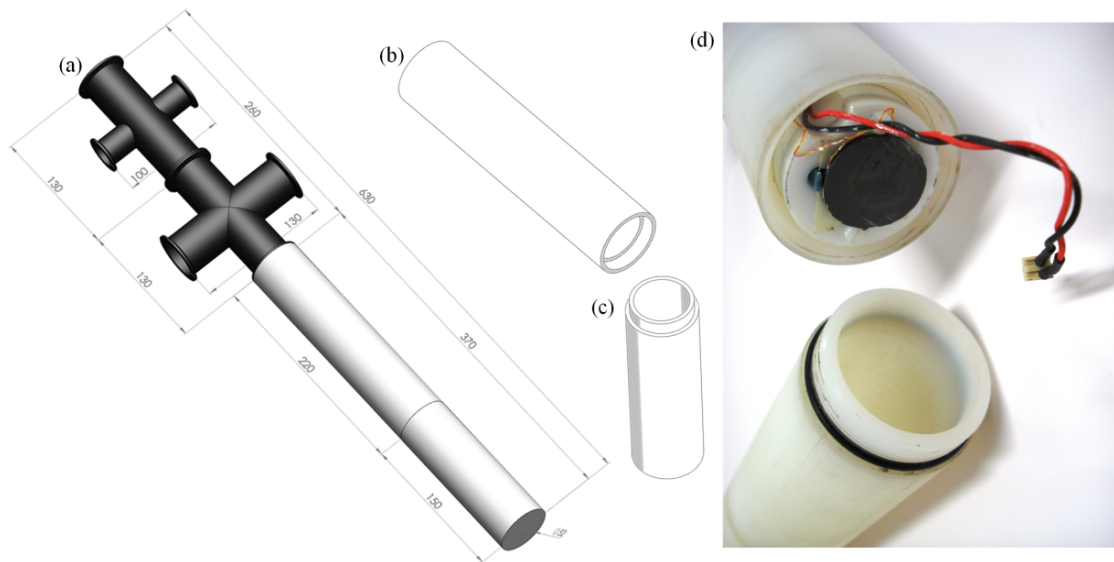


Figura 3.4: Modelação 3D: (a) Corpo do porta-amostras, (b) Peça superior e (c) Peça inferior; (d) Estrutura aberta com sistema mecânico de movimento da amostra no interior

A estrutura superior representada na figura 3.4 b) incorpora o sistema mecânico de movimento da amostra e funciona como guia a este. Já a estrutura inferior, figura 3.4 c) suporta o sistema de variação de temperatura da amostra (*Peltier*).

Quando a câmara se encontra aberta podemos aceder ao seu interior e fixar a amostra no porta-amostras interior (sistema de movimento mecânico), assim como colocar o termopar de contacto para a leitura da temperatura da mesma. Desta forma, o sistema torna-se dinâmico no que se refere à utilização de diferentes amostras para a medida do EMC.

Para a selagem de toda a câmara são utilizados *o-rings*. Assim, na abertura das duas peças existe um *o-ring* que é esmagado devido ao aperto em forma de rosca. Na extremidade superior da peça (b), a estrutura em *Nylon* faz ligação com duas cruzetas de vácuo. Nesta extremidade a selagem é também feita usando um *o-ring* e um *clamp* unindo as duas cruzetas ao resto da estrutura. Das restantes entradas, duas delas são usadas para o funcionamento do manípulo rotativo do porta-amostras interior, outras duas para a ligação da bomba de vácuo e medidor de *Pirani* e por fim, a última para a saída de toda a cablagem eléctrica dos componentes existentes dentro da câmara.

3.2.3 Mecanismo de movimento da amostra

O sistema mecânico de movimento da amostra é composto por: uma cremalheira e respectivo guia, roda dentada, manípulo rotativo, suporte do sensor IR e sonda de Hall e discos de fixação para diferentes amostras e campos de visão. O sistema e as respectivas peças constituintes do mesmo são ilustrados na figura 3.5.

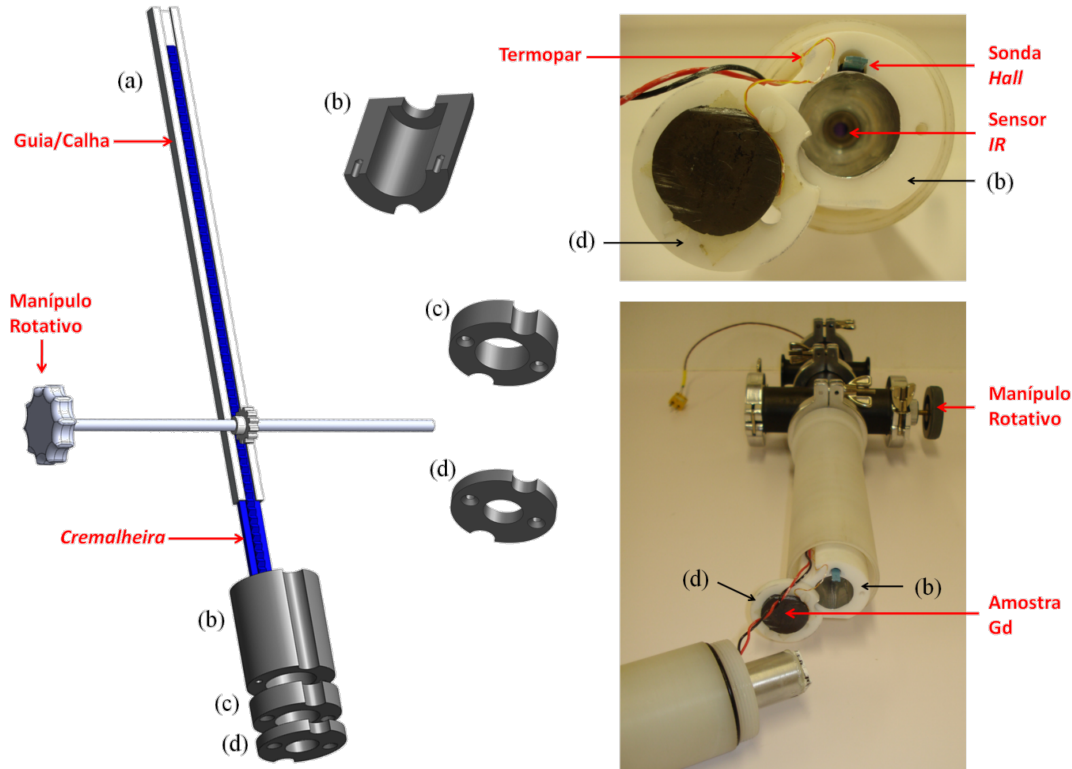


Figura 3.5: Mecanismo de movimento da amostra: (a) Sistema mecânico de movimento da amostra; (b) Suporte do sensor IR e sonda de Hall; (c) e (d) Discos de suporte para diferentes campos de visão e amostras

Os componentes mecânicos de tracção, isto é, a roda dentada, a cremalheira e respectivo guia foram comprados na empresa *RS Components* e as restantes peças foram maquinadas na oficina do departamento de Física da Universidade de Aveiro.

O suporte do sensor IR, da sonda de Hall e dos respectivos discos de suporte da amostra, figura 3.5 b), c) e d) foram construídos em *Teflon*[®], contrariamente ao corpo construído em *Nylon*. Apesar dos coeficientes de condutividade térmica do *Nylon* e do *Teflon*[®] serem semelhantes, sensivelmente $0,25 \text{ W/(m.K)}$ à temperatura ambiente, o *Teflon*[®] apresenta um coeficiente de atrito menor, condição ideal para que o deslocamento desta pequena estrutura, localizada no interior da câmara, seja facilitado.

Os discos de suporte da amostra (figura 3.5 (c) e (d)) constituem um conjunto de peças com diferentes dimensões de espessura e abertura interna. Estas peças independentes obedecem a uma razão de distâncias devido ao campo de visão do sensor IR. Com o aumento da espessura do disco, a distância do sensor à amostra também aumenta, consequentemente aumenta o campo de visão, visto o sensor obedecer a uma razão de distâncias de 3:1 (secção 3.3). Através deste conjunto de peças, a distância e o campo de visão do sensor podem ser ajustados a amostras com diferentes dimensões.

A cremalheira tem como finalidade a fixação e o deslocamento de toda a estrutura em *Teflon*[®], que suporta o sensor IR, a sonda de Hall e a amostra, na câmara. Um veio rotativo agrega uma roda dentada, que movimenta a cremalheira a partir da rotação manual de um manípulo exterior.

A finalidade deste sistema de movimento passa por deslocar a amostra de modo a estabelecer contacto/não-contacto com o sistema de variação de temperatura que se encontra no fundo da estrutura (ver secção 3.2.4). A amostra é aquecida ou arrefecida quando se encontra sobre a célula de *Peltier*. Após atingir a temperatura desejada, a mesma é de novo deslocada para a posição de campo magnético pretendido. O controlo do valor de campo magnético sobre a amostra é verificado pela leitura do valor medido na sonda de Hall. Nesta altura pode iniciar-se a medição, sendo que a amostra manter-se-á fixa na mesma posição até ao final da medida.

A funcionalidade de deslocamento da amostra relativamente ao *Peltier* é deveras importante, visto pretender-se um sistema o mais adiabático possível. A possibilidade de separação destes dois conjuntos garante que o EMC da amostra não se dissipa por condução para o *Peltier*, visto esta estar unicamente em contacto com o seu suporte de fixação.

Futuramente, este sistema de deslocamento da amostra está também idealizado para funcionar como um mecanismo de movimento autónomo para a variação de campo magnético. O sistema de movimento da amostra foi planificado para que fosse capaz de suportar um motor eléctrico de elevada frequência ao invés do manípulo rotativo. O mesmo terá de obedecer alguns requisitos mínimos, tais como: elevada frequência de rotação (no mínimo 2000 rpm), rotação em ambos os sentidos (horário e anti-horário, motor de passo), programável (controlável preferencialmente por *Labview*), pequeno, leve e de baixo custo. Com vista a esse objectivo o porta-amostras foi construído com um comprimento adequado, permitindo que a amostra se desloque para dentro e fora do campo magnético no interior da estrutura. Concilia-se desta forma o movimento relativo ao sistema de variação de temperatura com o da variação de campo magnético num deslocamento único da amostra no interior da câmara. Porém, como a necessidade de um deslocamento eléctrico da amostra não foi uma condição primordial na concepção deste protótipo de medida, a variação do campo magnético na amostra é, actualmente, feita de um modo manual. Isto é, todo o corpo do porta-amostras (figura 3.3 (a)) é empurrado/puxado manualmente para dentro e fora do magnete. Actualmente, a variação do campo magnético na amostra também pode ser feita deslocando a mesma, no interior da câmara através da rotação do manípulo. Porém o movimento manual aplicado ao manípulo é lento ($\approx 1 - 2$ s), o que se traduz também numa variação de campo magnético lenta.

De modo a garantir-se uma rápida variação de campo magnético na amostra (daí a exigência de taxas de aquisição rápidas, secção 3.5), o deslocamento do corpo do porta-amostras para dentro do magnete é realizado deixando-o cair até bater no fundo do magnete, fixando a amostra na intensidade de campo magnético pretendida e previamente estabilizada. De modo inverso, quando se pretende remover a amostra de dentro do campo, puxa-se rapidamente o corpo do porta-amostras para fora do magnete. O tempo de subida ou descida foi estimado em aproximadamente 150 - 200 ms para um deslocamento de 12 cm entre o interior e exterior do magnete, ΔH . Estes valores enquadram-se nos parâmetros pretendidos, visto que o tempo de aquisição entre medidas está limitado a cerca de 100 ms.

3.2.4 Sistema de variação de temperatura

Conforme referido na secção 3.2.3 a variação da temperatura na amostra é feita por um sistema de variação de temperatura localizado na parte inferior da estrutura do porta-amostras (Figura 3.4 c)), constituído por uma célula *Peltier*, um dissipador em Alumínio e o respectivo

suporte. A figura 3.6 ilustra os componentes do respectivo sistema.

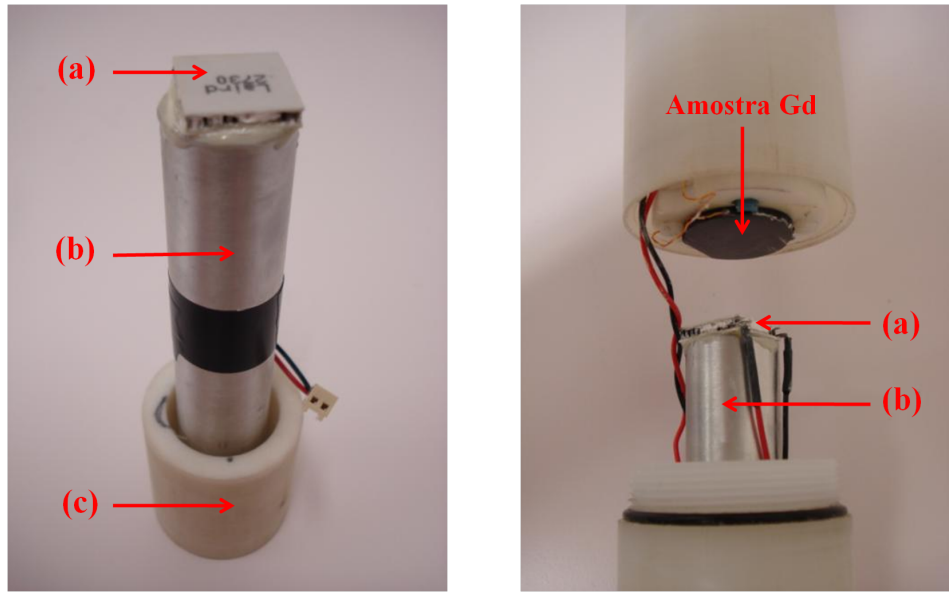


Figura 3.6: Componentes do sistema de variação de temperatura: (a) *Peltier*, (b) dissipador em alumínio e c) suporte

A célula de *Peltier* usada foi cuidadosamente escolhida de modo a preencher os requisitos necessários para a sua aplicação neste sistema, são eles:

- Devido ao tamanho dos materiais/amostras para estudo, o dispositivo possui dimensões e peso reduzido de modo a ser capaz de entrar no interior da estrutura do porta-amostras.
- A superfície do *Peltier* é lisa e directa cobrindo grande parte da base das amostras mantendo assim um bom contacto térmico com a mesma. É capaz de variar a temperatura rapidamente.
- A gama de temperatura do dispositivo abrange a temperatura ambiente. É compreendida entre 0 e 80 °C.

A procura de um dispositivo *Peltier* com as especificações referidas levou ao *Módulo termoelectrico CP0.8-71-06L 10.1W* da empresa *RS components*. O mesmo possui um ΔT de 67 °C e uma temperatura máxima de 80 °C. A corrente, tensão e potência máxima são respectivamente de 2.1 A, 8.6 V e 10.1 W. Adicionalmente, o dispositivo é leve e pequeno, e necessita apenas de uma fonte de energia para funcionar.

O efeito *Peltier* consiste na conversão directa de uma diferença de potencial num gradiente de temperatura. Na junção de dois materiais condutores ou semicondutores diferentes, quando é injectada uma tensão eléctrica num circuito fechado e consequentemente uma corrente eléctrica, gera-se um gradiente de temperatura devido à variação de energias das carga no material. Deste modo, quando é atingida a polaridade eléctrica adequada aos materiais ocorre transferência de calor da junção fria para a quente e vice-versa, quando a corrente é invertida. Basicamente, o material que está incorporado entre as placas é formado por semicondutores tipo n e tipo p soldados termicamente em paralelo e electricamente em série. Na figura 3.7 encontramos o esquema da estrutura interna do *Peltier*.

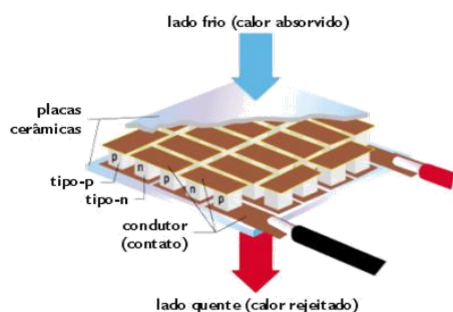


Figura 3.7: Dispositivo *Peltier*; esquema ilustrativo das junções tipo n e p contidas entre as placas

Para um bom desempenho do funcionamento do dispositivo é necessária a utilização de um dissipador térmico numa das faces. Isto é, para se conseguir atingir a temperatura desejada, é necessário contrariar a temperatura da face oposta daquela que se pretende aquecer ou arrefecer. Para este fim, é utilizado um bloco de alumínio que funciona como regulador de temperatura de uma das superfícies do dispositivo, tentando mantê-la sempre com a temperatura perto da temperatura ambiente.

Uma vez que se pretende futuramente colocar todo o sistema em vácuo, pode dizer-se que neste caso não irão existir correntes de convecção que

provoquem a dissipação do calor do bloco de alumínio para o ambiente tão rapidamente como na ausência de vácuo.

3.3 Condições *Standard* do funcionamento do Sensor de Infravermelhos

No protótipo que aqui se apresenta, tal como no sistema desenvolvido durante o projecto de licenciatura, que teve como objectivo testar a medida do EMC sem contacto, é usado um sensor de infravermelhos para determinação da temperatura da amostra. Na altura do primeiro projecto foi usado o modelo "*micro IRt/c.4-k-440F*" da empresa *Exergen industries* [31]. Este dispositivo, inovador devido ao seu reduzido tamanho (comprimento 25.4 mm e diâmetro 6.35 mm) e campo de visão 4:1, mostrou cumprir os requisitos necessários à medida proposta, sendo o pioneiro na medida do EMC sem contacto.

Apesar de todos os objectivos do trabalho terem sido cumpridos evidenciando que estávamos perante um sistema válido e promissor na realização destas medidas aconteceu que, no desenvolvimento do novo protótipo foram surgindo alguns problemas que, após variados testes experimentais mostraram estar relacionados com o funcionamento do sensor IR. Foi a necessidade de procurar respostas a estes problemas e de querer obter melhores resultados que levou a uma análise profunda sobre o funcionamento do sensor IR usado no projecto de licenciatura.

Foram realizados estudos pormenorizados do comportamento do sinal do sensor à temperatura ambiente, tais como a sensibilidade e resolução. Esses estudos vieram comprovar que a leitura do sensor é afectada pela radiação emitida pelo ambiente que o envolve. Por outro lado, o intervalo de temperaturas em que o mesmo opera mais eficazmente não é junto à temperatura ambiente, o que se traduz numa sensibilidade muito menor ($5.68 \mu V/K$), comparativamente com a sensibilidade oferecida por um termopar convencional ($30 - 40 \mu V/K$). Relativamente à resolução (0.06 K à temperatura ambiente) esta é limitada devido à baixa sensibilidade do dispositivo e à não conformidade com o intervalo de temperaturas a que está calibrado de fábrica (200-250 °C).

De acordo com os testes realizados foi analisada a resposta do sinal num intervalo de temperatura de 0 a 250 °C, onde ficou provado que as condições de operação ideal do sensor "*micro IRt/c.4-k-440F*" são num intervalo de temperaturas de 200 a 250 °C. Provou-se também que a temperatura do corpo do sensor é afectada pela radiação emitida pela amostra, levando a que o sinal lido pelo dispositivo não corresponda ao real. O facto do corpo do sensor aquecer devido ao aumento de temperatura da amostra leva a que o sinal medido sofra

de uma descompensação. No mesmo estudo foi usada uma ventoinha direccionada para o corpo do sensor, de modo a mantê-lo constante à temperatura ambiente. Desta forma, não é evidenciado aquilo que designámos de "histerese térmica" devido ao aquecimento do sensor.

A necessidade de encontrar melhores resultados levou a que fosse necessário procurar de novo um outro sensor, mais enquadrado ao nosso perfil experimental.

A escolha do novo sensor recaiu sobre o modelo "*IRt/c.3X-k-80F/27C*" (figura 3.8) da mesma empresa [30] que o primeiro. Segundo as especificações do fabricante, o sensor é do tipo k, possui uma resolução de 0.0001 °C, um campo de visão 3:1 e um tempo de resposta < 100 ms no intervalo de temperaturas entre 0 e 60 °C. O mesmo apresenta um tamanho superior ao anterior até porque possui uma entrada de fluxo de ar característica, conforme é possível verificar pela imagem da figura 3.8, que possibilita manter o corpo do sensor à temperatura ambiente, impedindo que este aqueça, descompensando o sinal medido. Optou-se por não usar esta funcionalidade durante a realização do trabalho experimental, visto ter-se verificado que o corpo do sensor não é tão sensível a variações de temperatura como o anterior. De qualquer modo e para evitar erros, o sensor é sempre calibrado para as condições da medida. Apesar do novo dispositivo ser muito idêntico ao anterior, intrinsecamente parece mais seguro, mais fiável e apresenta uma melhor reprodutibilidade.



Figura 3.8: Fotografia do sensor IR, modelo "*IRt/c.3X-k-80F/27C*" [30]

3.3.1 Calibração Sensor *IRt/c.3X-K-80F/27C*

Estando cientes que o sistema possui a capacidade de medir amostras com diferentes dimensões, é sempre necessário calibrar o sensor IR para a configuração da medida. Para medir amostras com diferentes tamanhos é essencial alterar o campo de visão do sensor IR, de modo que este foque apenas a região da amostra.

Os gráficos da figura 3.9 apresentam duas calibrações do sensor IR para duas amostras diferentes de Gd (figuras 4.4 e 4.16) em arrefecimento e aquecimento (após deixarem o contacto com o *Peltier*). Estas amostras serão posteriormente usadas no capítulo 4 para determinar e analisar o seu EMC.

A dependência da leitura do sensor IR com a temperatura medida pelo termopar colocado no interior das amostras é efectuada a partir do habitual procedimento da medida dinâmica do EMC. Este procedimento será descrito mais adiante no capítulo 4, secção 4.2.1.2. A calibração é efectuada e válida só para o intervalo de temperaturas de relaxação térmica de cada amostra, isto é, posterior ao arrefecimento e aquecimento da amostra quando é ligado o dispositivo *Peltier* (ver gráfico da figura 3.9 e 4.12).

Em ambas as amostras as superfícies são pintadas com tinta de cor preta com o objectivo de se igualar a emissividade dos materiais, visto que diferentes emissividades resultam num distinto valor absoluto de temperatura indicada pelo sensor IR. Por outro lado a superfície pintada de cor preta aumenta a emissividade do material, resultando num aumento da detecção de sinal do sensor IR.

Das curvas obtidas nos gráficos da figura 3.9 verifica-se que o sinal medido pelo sensor IR é bastante distinto para cada uma das amostra. A redução de área do campo de visão do sensor de 1,32 cm² (Gd Comercial) para 0,20 cm² (Gd Ames), por motivos dos diferentes tamanhos das amostras reduz o sinal de detecção em aproximadamente $\frac{1}{5}$. A relação encontrada permite-nos afirmar que a redução do sinal medido é directamente proporcional à redução da

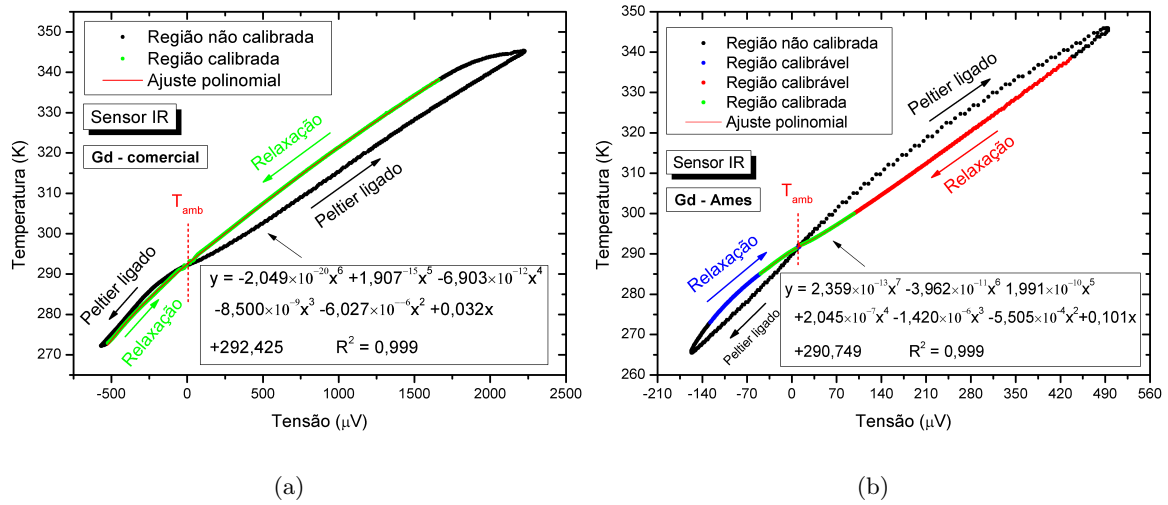


Figura 3.9: Calibração em temperatura do sensor IR para diferentes amostra: (a) Gd comercial e (b) Gd Ames

área do campo de visão do sensor. Como consequência, passa-se a ter uma sensibilidade em $\mu V/K$ mais baixa nas leituras para áreas inferiores, bem como diferentes curvas de calibração.

Para a curva do Gd comercial figura 3.9(a), o sensor IR é calibrado para um intervalo de temperatura entre 273 a 338 K. Neste intervalo de temperaturas o sensor apresenta uma boa sensibilidade em $\mu V/K$, tipicamente igual à de um termopar (tipo K, 30-40 $\mu V/K$). O ajuste é feito por uma única função polinomial.

Na calibração com a amostra de Gd de Ames (figura 3.9(b)) o comportamento da resposta do sensor IR é totalmente distinto. A amplitude do sinal detectado em d.d.p é muito inferior, sendo necessário vários ajustes polinomiais para uma interpolação no intervalo de temperaturas compreendido entre 273 a 338 K. Contudo optou-se por calibrar apenas o sensor IR num intervalo de temperatura mais curto, entre 285 a 295 K, intervalo que contém o T_c desta amostra. O ajuste nesta região é também conseguido através de um função polinomial.

3.4 Instrumentação Electrónica associada

De modo a atingir os objectivos a que o trabalho se propõe é necessário que o sistema desenvolvido proporcione uma medida de aquisição rápida. No entanto, esse tempo de aquisição é sempre limitado pela conjugação de vários factores que vão deste o *hardware* de aquisição até ao *software* de leitura dos dados. Os sinais medidos são de amplitude reduzida, o que leva à necessidade de se ter equipamentos capazes de oferecer elevada resolução, de modo a que os valores adquiridos sejam mais fiáveis e precisos.

Porém, o parâmetro resolução combinado com o parâmetro velocidade de leitura por vezes é difícil de se conseguir, visto que, quanto maior a resolução, maior é o tempo de integração do sinal e mais lenta se torna a aquisição do mesmo. A escolha dos instrumentos de aquisição recaiu assim sobre equipamentos de forte desempenho. Para isso utilizou-se: um Nanovoltímetro *Agilent 34420A*, um Multímetro *Agilent 34401* e um Controlador de temperatura *Lakeshore 325*. Estes equipamentos permitem medidas rápidas com elevadas resoluções, alta sensibilidade, baixo ruído, são fiáveis e de fácil manuseamento.

O nanovoltímetro *Agilent 34420A* (3.1 (b)) é o instrumento usado para a leitura do sinal

fornecido pelo sensor IR. De acordo com as especificações do sensor IR (secção 3.3), a resolução apresentada (0.0001 K) e o tempo de resposta (<100 ms), só é possível se as características do nosso padrão de leitura cumprirem tais especificações. Conjugando a resolução de $6^{1/2}$ dígitos na escala dos mV, com o tempo de 125 ms de aquisição entre medidas na respectiva escala, o nanovoltímetro é o instrumento de leitura que melhor satisfaz as necessidades de aquisição.

Para comparação dos valores medidos e para calibração do sensor IR, foi usado um termopar tipo k no sistema de medida. A leitura deste sinal é realizada através do controlador de temperatura *Lakeshore 325* (3.1 (c)), que além de fornecer directamente o valor em temperatura, é rápido durante a aquisição, possibilitando desta forma que os sinais lidos em ambas as sondas de leitura sejam adquiridos no mesmo instante de tempo.

Por último, um multímetro *Agilent 34401* (3.1 (d)), é usado para a leitura do sinal da sonda de Hall. Devido à menor performance deste equipamento comparativamente com os restantes, o tempo mínimo de aquisição é de 0,5 s. Este não permite medir os 3 sinais em simultâneo. O calibrador *Time electronics 5018 Multi - Function Calibrator* (3.1 (e)) é o equipamento usado para alimentar a sonda de Hall, injectando uma corrente de aproximadamente 1 mA para o funcionamento desta.

A comunicação dos equipamentos de aquisição com o computador é feita a partir do protocolo de comunicação *GPIB*. Durante as realizações experimentais verificou-se que se for usada apenas uma *GPIB* para os 3 aparelhos de medida, a mesma não consegue suportar as taxas de aquisição pretendidas. Deste modo, optou-se por realizar a transferência de todos os dados através de 3 *GPIB's* ligadas via USB no computador e configuradas paralelamente através do software *Direct MCE* para a aquisição. Cada equipamento possui assim a sua própria comunicação, por forma que sejam conseguidos os tempos de aquisição de 125 ms.

3.5 O Software - Direct MCE

No decorrer do presente trabalho de mestrado foi desenvolvido, a par com o trabalho experimental, um *software* capaz de satisfazer as necessidades em termos de aquisição e processamento em tempo real dos sinais obtidos experimentalmente.

O *software* totalmente desenvolvido em *LabVIEW 8.5*, foi designado de *Direct MCE*. Numa única plataforma interactiva reúne a interface gráfica e uma série de ferramentas para controlo das funcionalidades dos equipamentos. A figura 3.10 ilustra a interface gráfica do *Direct MCE*.

O *software* dispõe na plataforma interactiva de 3 sub-painéis para controlo e aquisição dos respectivos instrumentos, (b), (c) e (d) (esquema da figura 3.1). Consoante a aquisição que o operador pretenda realizar, assim é necessário abrir os painéis de controlo do respectivo instrumento. Esta configuração sequencial dos sub-painéis de aquisição foi desenvolvida numa única plataforma com o objectivo de, no momento da medida ser possível visualizar em tempo real ambas as leituras, dando ao operador um visão geral do que está ocorrer.

Conforme é mostrado na figura 3.10 em cada um dos painéis, existe um conjunto de funções\botões que permite seleccionar o protocolo de comunicação (**Communication**) entre o computador e os instrumentos, e controlar as principais funcionalidades de cada um, tais como: canal de leitura (**Channel**), função a medir (**Function**), unidades de leituras (**Units**), tempo de integração (**NPLC's**), entre outras possibilidades. Após configurar o instrumento no respectivo sub-painel é necessário indicar qual a taxa de aquisição pretendida. Para isso, basta usar os botões **Time (ms)**. No caso do sub-painel interactivo que corresponde ao multímetro *Agilent 34401*, este dispõe de um botão de tempo particular, visto o mesmo estar limitado a 0,5 s de aquisição. Tempo superior à taxa dos restantes equipamentos (125 ms).

Um botão indicativo na parte superior do software, informa o operador através dum sinal sonoro e/ou do seu estado de visualização *Magnetic Field ON/OFF*, quando a amostra é aplicada ou removida do campo magnético. Esta ferramenta desenvolvida revelou-se bastante útil, de modo a garantir ao operador que a remoção do campo magnético ocorre sempre na sua totalidade.

O software dispõe também de um conjunto de ferramentas básicas de visualização detalhada. Fazendo um zoom no gráfico, é possível uma pré-visualização antecipada do conjunto de dados adquiridos no momento, para futuro tratamento e análise.

Por fim, o botão **File** faculta a escolha do directório do ficheiro onde serão guardados todos os valores.

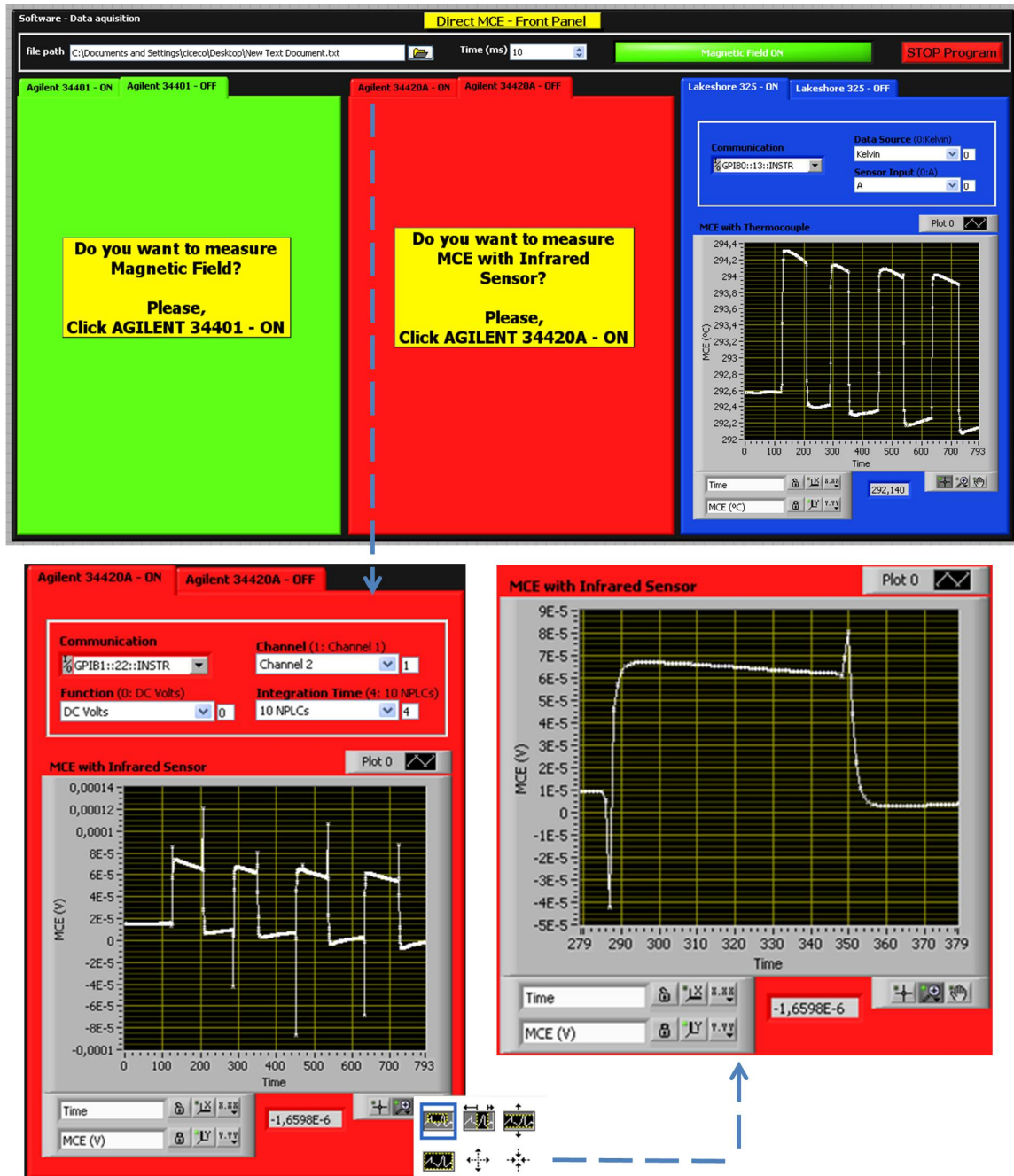


Figura 3.10: Esquema ilustrativo da interface gráfica do software desenvolvido - *Direct MCE*

Apresentação e Análise de Resultados

4.1 Validação do sistema de medida

4.1.1 Medida do efeito magnetocalórico numa amostra de Cobre e Teflon

De modo a proceder-se a uma primeira validação do sistema, uma amostra de Cobre (Cu) e outra de Teflon foram submetidas ao habitual procedimento de medida do efeito magnetocalórico. As medidas foram realizadas para uma variação de campo magnético de 0, 0,5 e 1 T.

No interior do sistema, as amostras são suportadas por uma estrutura de teflon (figura 3.5) conforme descrito na secção 3.2.3 do capítulo 3. Para fixar a amostra na estrutura é usada fita-cola de dupla face, capaz de suportar a força exercida pelo campo magnético na amostra. Por outro lado, a elevada espessura da fita tem também como funcionalidade diminuir a dissipação térmica entre o teflon e a amostra. Em cada uma das amostras foi feito um pequeno furo de 0,5 mm de diâmetro de modo a permitir a colocação do termopar (80 μm de diâmetro) no seu interior e assim assegurar um bom contacto térmico entre ambos, usando para o efeito a pasta térmica. A medida com o sensor IR mostrou ser bastante mais simples, pois quando instalado no sistema, a uma distância da amostra que permita obter o campo de visão ideal, está pronto para efectuar a leitura. Contudo, deve ter-se sempre em atenção que as superfícies das amostras devem ser pintadas com tinta preta não reflectora (preto fosco), a fim de aumentar a emissividade dos materiais em estudo e, eventualmente poder usar sempre a mesma calibração do sensor para diferentes materiais.

A figura 4.1 apresenta a medida do efeito magnetocalórico realizada pelo termopar e sensor infravermelhos para um $\Delta H = 0$ T e $\Delta H = 1$ T na amostra de Cu.

Do gráfico 4.1(a) é visível que para uma variação de campo nulo, na amostra de Cu não ocorre qualquer alteração do sinal medido tanto no sensor de infravermelhos como no termopar, aquando do deslocamento do porta-amostras para dentro e fora do magnete. O mesmo comportamento se observa também na figura 4.1(b) para ambas as sondas de leitura, mas agora para uma variação de campo magnético de 1 T. Tal facto seria de esperar devido à inexistência de efeito magnetocalórico neste tipo de material.

Em ambas as figuras se denota algum ruído de origem mecânica durante o deslocamento do porta-amostras para dentro e fora do magnete, tanto no termopar como no sensor infravermelhos, devido ao movimento. Este último acaba por estar bem mais presente no sensor IR do que no termopar, o que de certo modo é de esperar, pois o sensor infravermelhos é, na realidade, um dispositivo mais sensível às condições ambientais tais como temperatura, ruído eléctrico, uma vez que se trata de um mecanismo óptico que envolve alguma electrónica complexa, invés de dois simples fios soldados um no outro, como é o caso do termopar.

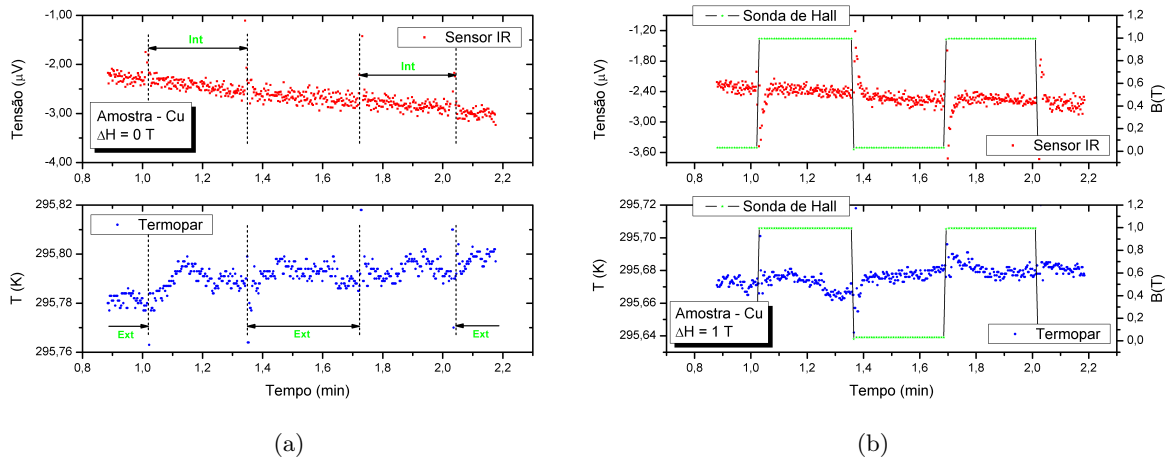


Figura 4.1: Amostra de Cu medida no sistema com sensor infravermelhos e termopar: (a) variação de campo magnético de 0 T (b) variação de campo magnético de 1 T

Porém, analisando mais detalhadamente o gráfico da figura 4.1(b) da medida do sensor infravermelhos existe a ocorrência de um sinal parasita no momento da variação de campo magnético de 1 T. Este sinal levanta algumas questões relativas a algumas interferências que possam ocorrer devido ao próprio campo magnético no sensor, uma vez que o efeito não é visível quando o mesmo procedimento de medida é realizado para uma variação de campo magnético nula (figura 4.1(a)), nem se verifica na leitura feita pelo termopar. O sinal nesta medida permanece limpo, sem a ocorrência de qualquer indução.

Visto estarmos perante uma amostra de Cu, cujo material possui elevada condutividade eléctrica e térmica, pode supor-se que se está perante a existência de correntes de *Foucault*, induzidas pela variação do campo magnético. Assim, o aquecimento gerado por efeito de *Joule* com essas correntes dá origem a um aumento de temperatura no material. Analisando então os gráficos da figura 4.1(b) a influência de tais correntes faria sentido se fossem verificadas em ambos os gráficos (sensor IR e termopar). Mais ainda, é contraditório quando o sinal parasita no sensor infravermelhos é assimétrico no momento em que o campo é aplicado e removido. Se se estivesse perante correntes de *Foucault* o sinal medido no sensor teria de ter sempre o mesmo sentido, isto é, aumentar a temperatura na amostra sempre que ocorresse uma variação de campo magnético.

A inexistência dessas correntes leva a que se assuma que o sinal do sensor infravermelhos pode de algum modo ser afectado pela variação de campo magnético, induzindo uma contribuição parasita e indesejada no sinal medido com valor de $\approx 1 \mu V$.

Para testar a hipótese duma influência directa no sinal do sensor infravermelhos, substituiu-se a amostra de Cu por um pedaço de Teflon. O procedimento da experiência foi em tudo igual ao anterior e o resultado é o apresentado no gráfico da figura 4.2.

Dos gráficos da figura 4.2 pode verificar-se que a substituição das amostras não alterou os sinais medidos para ambos os casos. Na medida realizada com variação de campo magnético nulo os sinais permanecem constantes e limpos aquando do deslocamento do porta-amostras para o interior e exterior do magnete.

Relativamente às medidas com variação de campo magnético de 1 T (4.2(b)), o sinal parasita permanece visível na leitura realizada pelo sensor infravermelhos e com intensidade de igual valor ($\approx 1 \mu V$). Já no termopar o sinal permaneceu constante. Desta forma conclui-se que o sinal do sensor infravermelhos é afectado pela variação de campo magnético, tendo

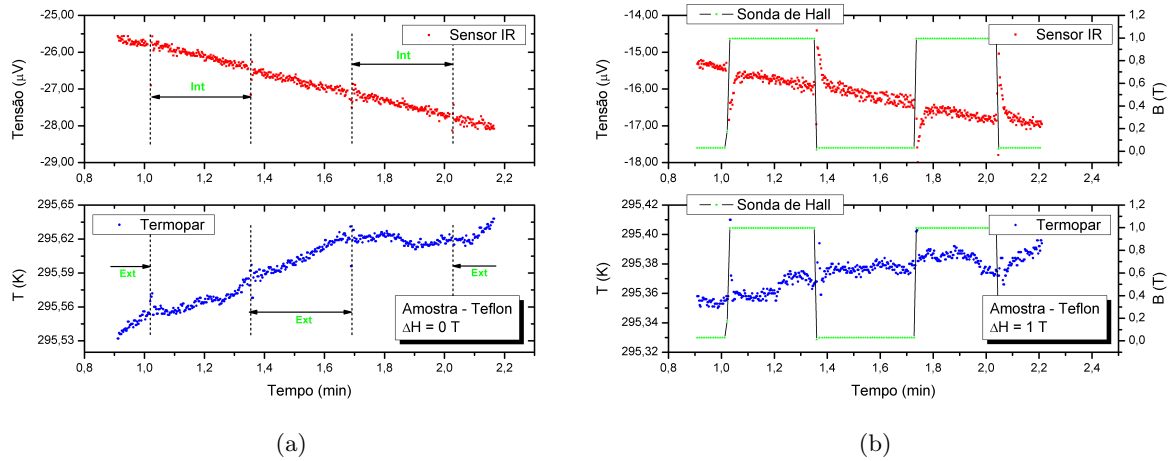


Figura 4.2: Amostra de Teflon medida no sistema com sensor infravermelhos e termopar: (a) variação de campo magnético de 0 T (b) variação de campo magnético de 1 T

esse sinal parasita sentido descendente ou ascendente, respectivamente, quando é aplicado ou removido o campo magnético, podendo estar relacionado com tensões induzidas por variação de fluxo.

Numa tentativa de quantificar este sinal em intervalo de tempo e intensidade, repetiu-se a experiência para a mesma amostra mas, desta vez para uma variação de campo magnético de 0,5 T. O resultado é o ilustrado no gráfico da figura 4.3.

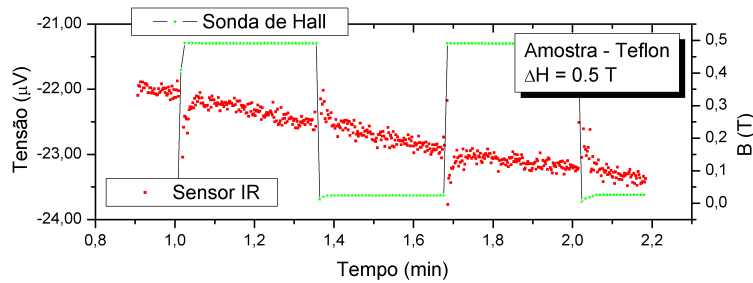


Figura 4.3: Amostra de Teflon medida no sistema com sensor infravermelhos para uma variação de campo magnético de 0,5 T

O sinal parasita permanece na medida do sensor infravermelhos mesmo para uma variação de campo magnético de 0,5 T. Agora com um valor de intensidade inferior, $\approx 0,5 \mu V$, o que nos leva a afirmar que quanto menor for o ΔH do sistema menor será a contribuição do sinal parasita induzido no sensor. Relativamente à sua duração, é inferior a 1 segundo para o valor máximo de intensidade de campo magnético. De qualquer modo é um sinal indesejado que poderá vir afectar as medidas de EMC com baixo valor de intensidade, isto é, com a mesma ordem de grandeza do sinal induzido.

4.1.2 Tempo de resposta do termopar e sensor infravermelhos

Durante o desenvolvimento do sistema de medida existiu sempre a preocupação de utilizar instrumentos de medida rápidos para que a taxa de aquisição global do sistema fosse elevada.

Abordamos nesta secção a análise do tempo de resposta do termopar e sensor infravermelhos durante um impulso térmico. A rapidez com que o sinal é detectado traduz-se numa maior quantidade de informação, caso contrário, se a resposta do sistema é lenta a viabilidade e veracidade dos resultados pode ser comprometida devido a perdas de informação.

Para que todas as variáveis indesejadas do sistema fossem contabilizadas no tempo de resposta, tais como, ruído mecânico e induções devido ao campo magnético, as experiências seguintes realizaram-se no próprio sistema de medida do EMC. Para isso usou-se uma amostra de Gadolínio fornecida pela Organização Europeia para investigação Nuclear, CERN a qual designamos de Gd comercial.

A amostra de grandes dimensões, $\approx 2,5$ cm de diâmetro e 11,95 g de massa (ver figura 4.4) foi colocada no interior do porta-amostras, tendo sido a sua superfície previamente pintada de preto fosco. A escolha da mesma teve como critério principal as propriedades do material que dizem respeito ao EMC, isto é, o impulso térmico que ocorre pela variação de campo magnético pode ser usado para estimar o tempo de resposta do termopar e sensor infravermelhos.

Durante os estudos detectou-se que o tempo de resposta do termopar era influenciado pela sua posição na amostra e o tipo de contacto que era usado entre o termopar e o material. Para determinar quantitativamente esse tempo colocou-se o termopar em diferentes locais da amostra (na superfície e no interior) usando dois contactos térmicos diferentes (índio e pasta térmica). Os resultados são ilustrados nos gráficos das figuras 4.5 e 4.6 para uma variação de campo de 1 T.

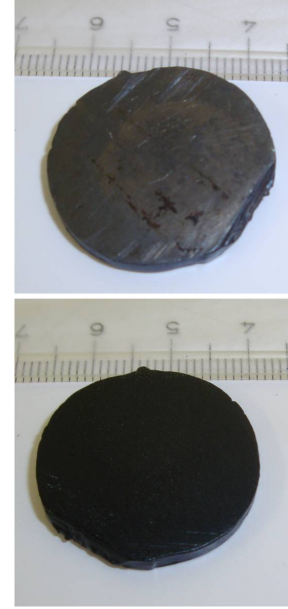


Figura 4.4: Amostra de Gd comercial com e sem superfície pintada

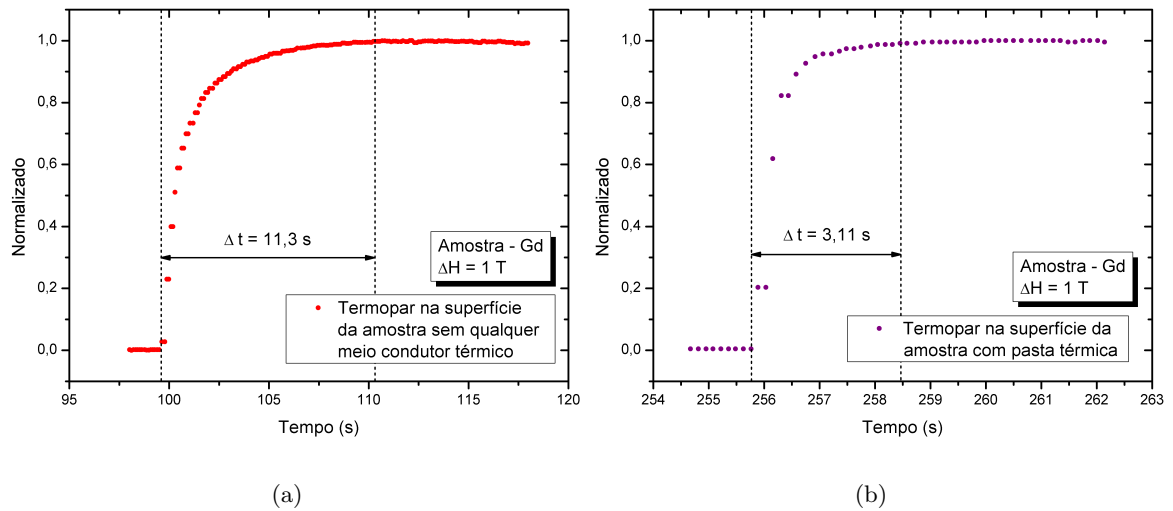


Figura 4.5: Tempo de resposta do termopar colocado na superfície de uma amostra de Gd: (a) sem pasta térmica e (b) com pasta térmica

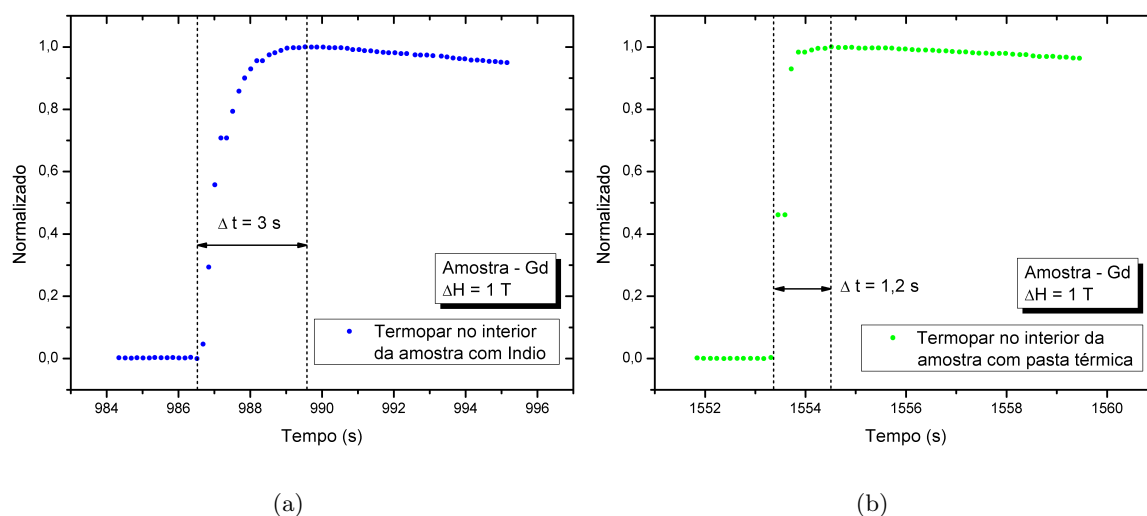


Figura 4.6: Tempo de resposta do termopar colocado no interior de uma amostra de Gd: (a) com índio e (b) com pasta térmica

Como neste caso a variável que está em causa é o tempo, os resultados apresentados graficamente estão normalizados. O critério considera o tempo de resposta como o tempo que decorre até se atingir a variação máxima de temperatura quando é aplicado o campo magnético. O que faz sentido visto que o EMC é máximo no instante a seguir à variação de campo magnético. Note que o critério usado para a determinação dos tempos de resposta nos gráficos das figuras 4.5 e 4.6 será o usado na determinação do EMC para todos os resultados apresentados ao longo do trabalho. Este ponto será abordado em detalhe mais adiante.

Da análise efectuada é fácil inferir que o tempo de resposta do termopar na superfície da amostra (figura 4.5) é maior que no interior (figura 4.6) da mesma. O tipo de contacto térmico que é usado conduz também a algumas diferenças relativamente aos tempos de resposta obtidos. Nos gráficos das figuras 4.5(b) e 4.6(b) é possível verificar que o contacto realizado com pasta térmica foi aquele que determinou tempos de resposta menores. Na superfície e no interior da amostra obteve-se um tempo de resposta respectivamente de, 3,11 s e 1,2 s.

Conhecido pela sua boa condução térmica, o índio ficou aquém das expectativas com um tempo de 3 s, mais elevado que o correspondente a pasta térmica (figura 4.6(a) e figura 4.6(b)). Por fim, e como era de esperar o termopar na superfície da amostra sem qualquer meio para a transferência térmica (figura 4.5(a)) evidenciou um tempo de resposta de 11,3 s, valor bastante elevado quando comparado com os referidos anteriormente.

Do presente estudo pode ainda inferir-se que se porventura a amostra for de dimensões reduzidas comparativamente com a massa do termopar, impossibilitando-o de ser introduzido no interior da mesma, pode ser perdida informação devido ao elevado tempo de resposta. Assim neste trabalho as medidas serão realizadas com o termopar no interior da amostra e com pasta térmica.

Depois de identificadas as condições mais favoráveis para uma leitura rápida do termopar é a vez de se estimar o tempo de resposta do sensor infravermelhos. O método experimental é igual ao realizado para o estudo da resposta do termopar porém, o mesmo realiza-se também para quando o campo magnético é removido. Os resultados obtidos encontram-se normalizados nos gráficos da figura 4.7.

Verifica-se que para o caso em que o campo magnético é aplicado (figura 4.7(a)), ou em

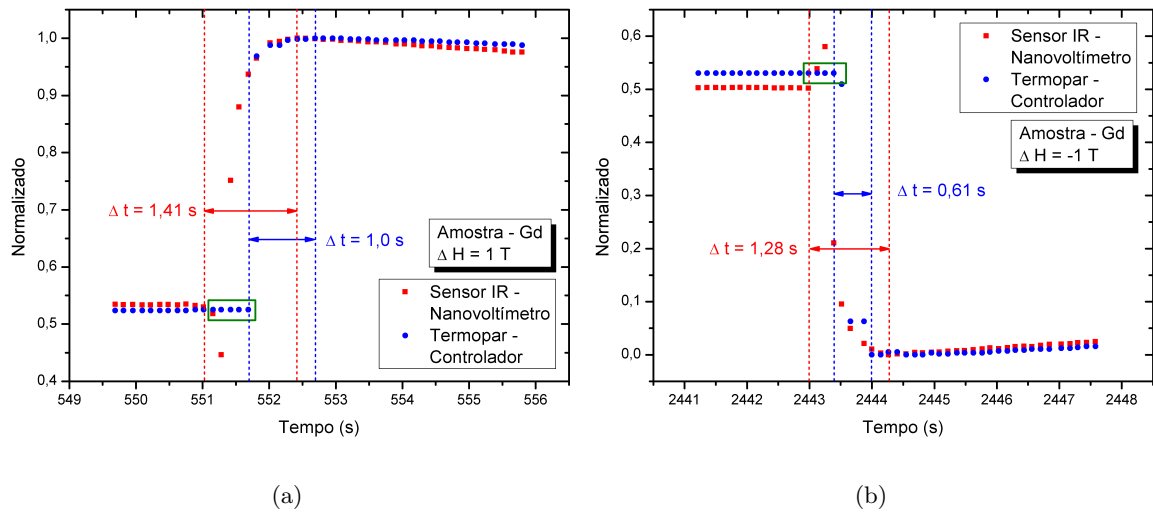


Figura 4.7: Tempo de resposta do termopar - controlador e sensor infravermelhos - nanovoltímetro medido numa amostra de Gd: (a) campo magnético aplicado e (b) campo magnético removido

que é removido (figura 4.7(b)), os tempos de resposta são semelhantes. Em ambos, os tempos de resposta do sensor infravermelhos foram de 1,41 s e 1,28 s, ligeiramente superiores aos do termopar, 1,0 s e 0,61 s. Contudo, pode afirmar-se que a resposta do sensor é mensurável na mesma escala de tempo que a do termopar na condição ideal (interior da amostra com pasta térmica). Denotar que este tempo de resposta do sensor IR é global, pois as especificações do fornecedor remetem para um tempo de resposta inferior a 100 ms (secção 3.3). O ruído mecânico proveniente do deslocamento do porta-amostras e induções parasitas com intensidade de $\approx 1 \mu\text{V}$ e duração de 1 s devido à variação de campo magnético podem ser alguns dos factores indesejados que prejudicam a resposta do sensor infravermelhos.

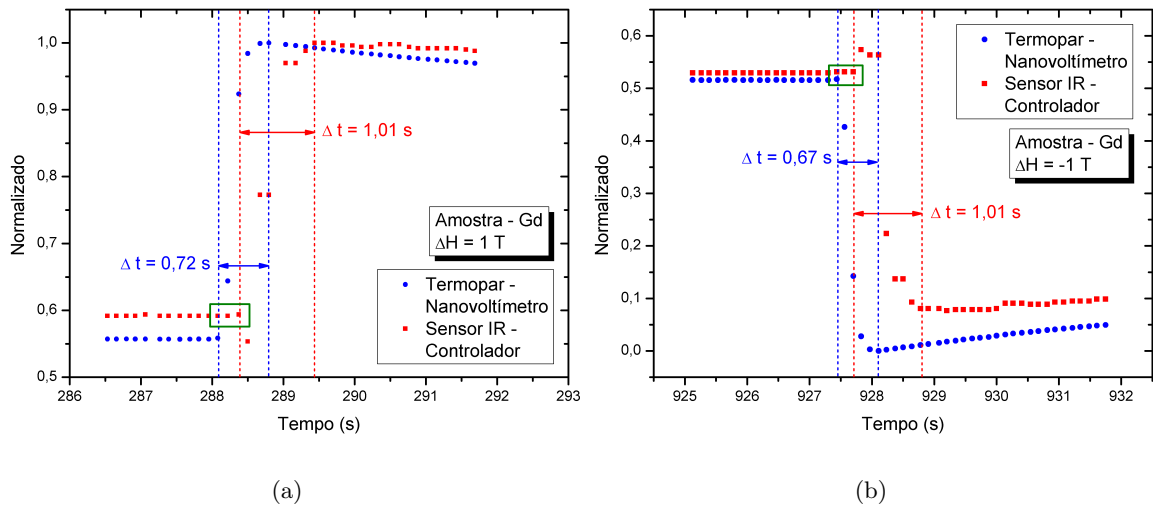


Figura 4.8: Tempo de resposta do termopar - nanovoltímetro e sensor infravermelhos - controlador medido numa amostra de Gd: (a) campo magnético aplicado e (b) campo magnético removido

Visualizando novamente os gráficos da figura 4.7, no instante em que ocorre a variação de

campo magnético percebe-se que a resposta do termopar não é imediata (região nos gráficos delimitada a cor verde escuro). Tal facto não era de se esperar, pois ambos os instrumentos de medida do sensor infravermelhos como do termopar estão configurados pelo software *Direct MCE* para registarem ambos as leituras em simultâneo. Mais ainda é de estranhar, quando a forma do sinal de medida é constante até ao momento do impulso. Como contra-prova, decidi trocar-se as sondas de medida nos instrumentos aos quais estavam ligados. O resultado é apresentado na figura 4.8.

A medida independente com o nanovoltímetro permitiu verificar que este efeito é proveniente do instrumento de medida Lakeshore 325 (figura 3.1(c)). Acaba por ser uma situação comprometedora, pois perde-se informação devido ao atraso de resposta relativamente ao impulso.

Contudo, os resultados evidenciaram ser bastante promissores para a determinação de variações de temperatura em amostras com fortes propriedades magnetocalóricas. O mesmo para o sensor infravermelhos que demonstrou possuir uma resposta favorável, entre outras vantagens que a medida sem contacto proporciona.

4.2 Medida do Efeito Magnetocalórico em amostras com T_c perto da temperatura ambiente

4.2.1 Amostra de Gd Comercial

Como foi sido referenciado ao longo do trabalho, o Gd é por excelência um dos materiais mais utilizado na refrigeração magnética. É em muitos sistemas de medida do efeito magnetocalórico a amostra padrão usada para a validação do mesmo e quase sempre a amostra da qual se obtêm os resultados iniciais do sistema [10]. O sistema que aqui se propõe não é diferente e os primeiros resultados do EMC são apresentados para a amostra de Gd comercial (Figura 4.4).

4.2.1.1 Efeito Magnetocalórico à temperatura ambiente

Começamos por determinar o EMC da amostra de Gd comercial para a temperatura ambiente ($\approx 292,5$ K) e para uma variação de campo magnético de 1 T. O termopar e sensor infravermelhos registam as leituras da variação de temperatura na amostra, enquanto a sonda de Hall efectua a leitura do campo magnético. O resultado é ilustrado na figura 4.9.

No gráfico da figura 4.9(a) pode ver-se que a unidade de leitura do sensor é apresentada ainda em diferença de potencial (d.d.p), unidade original de leitura do *output* do sensor durante a medida. Usando a calibração do sensor determinada na secção 3.3.1, figura 3.9(a) podemos obter o gráfico da figura 4.9(b). No mesmo gráfico é também representada a variação de campo magnético.

Da análise é possível observar que a temperatura aumenta imediatamente depois de aplicado o campo magnético. Enquanto o campo ainda se mantém, a temperatura diminui gradualmente como consequência da dissipação do sistema até à temperatura inicial. O processo repete-se quando o campo magnético é removido mas agora em sentido inverso de temperatura. Devido ao tamanho da amostra os tempos de relaxação da temperatura são grandes. Em média a amostra demora ≈ 10 min a chegar à temperatura ambiente.

No gráfico da figura 4.10 pode ver-se mais detalhadamente a região dum impulso térmico devido à variação do campo magnético.

A avaliação do ΔT é obtida através da simples subtracção (equação 1.5) entre a diferença de temperaturas máximas registadas imediatamente antes e depois da variação de campo

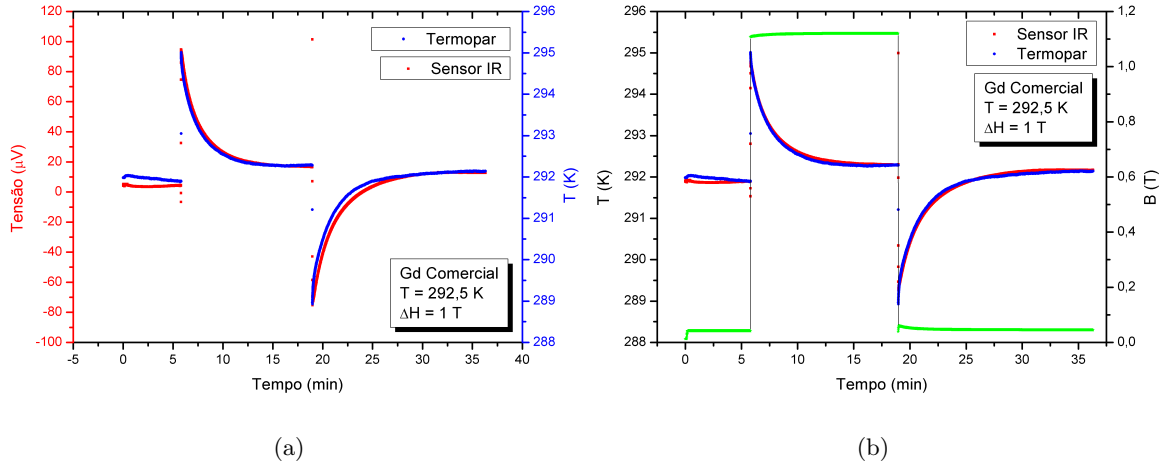


Figura 4.9: Variação de temperatura do Gd-comercial medida no sistema à temperatura 292,5 K para um campo magnético de 1 T: (a) Leitura do sensor em tensão (μV) e termopar em temperatura (K) e (b) Leitura do sensor e termopar em temperatura (K), mais leitura do campo magnético (T)

magnético. É usado o critério referido na secção 4.1.2 para a determinação do ΔT e o resultado é apresentado nos gráficos da figura 4.11.

As medidas experimentais registaram para o sensor infravermelhos e termopar um valor de 2,79 e 2,86 K, quando a medida é realizada para um campo magnético aplicado. Já para um campo magnético removido, o sensor infravermelhos e termopar registaram respectivamente, um valor de 2,97 e 2,96 K. Valores de EMC muito próximos para ambos os sentidos de campo magnético, o que nos possibilita afirmar novamente que as correntes de *Foucault* não afectam as medidas nesta amostra, cumprindo a análise anteriormente feita (secção 4.1.2).

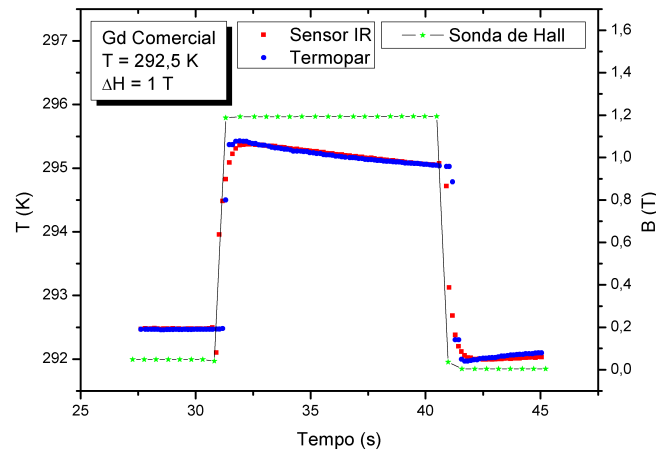


Figura 4.10: Variação de temperatura medida no sistema à temperatura de 292,5 K para uma variação de campo magnético de 1T

O sensor infravermelhos como principal padrão de leitura em causa neste sistema, evidenciou assim ter uma óptima sensibilidade e reprodutibilidade na respectiva medida para amostras com este tamanho, comprovando que a calibração do sensor usada para este intervalo de temperaturas (292-296 [K]) é válida.

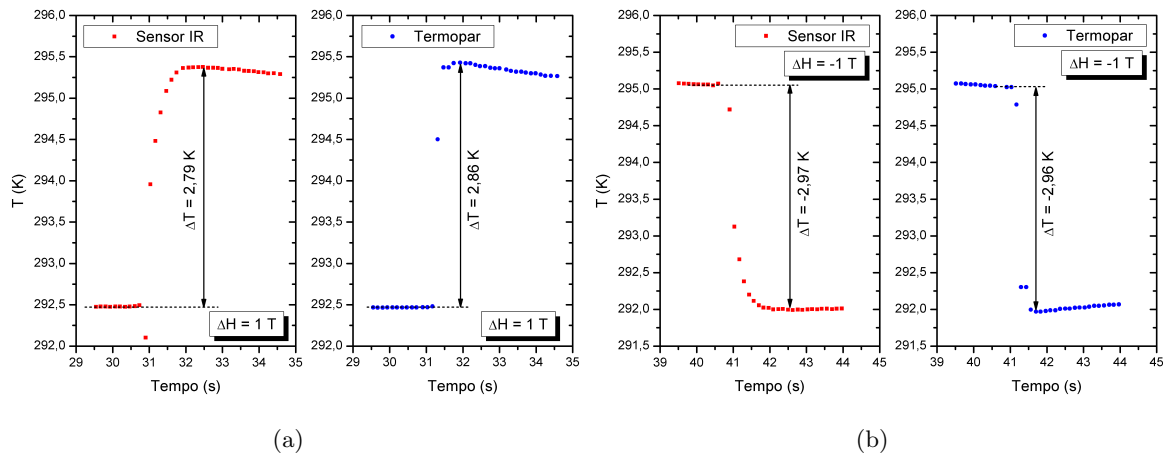


Figura 4.11: Variação de temperatura medida com sensor infravermelhos e termopar na amostra de Gd comercial: (a) campo magnético aplicado e (b) campo magnético removido

4.2.1.2 Medida dinâmica do Efeito Magnetocalórico

Nesta secção será abordada pela primeira vez a medida dinâmica do EMC sem contacto. O presente sistema graças ao seu complexo mecanismo de movimento e de variação de temperaturas permite-nos varrer o EMC em função da temperatura no material. Conforme já especificado nas secções 3.2.3 e 3.2.4 sempre que se pretenda realizar este tipo de medidas, o material será descido no interior do porta-amostra até junto do *peltier*, sendo arrefecido e/ou aquecido regressando novamente à sua posição *standard* para se dar início à medida do EMC. A variação do campo magnético é aplicada consecutivamente durante a relaxação de temperatura até que o sistema volte a estabilizar na temperatura ambiente. A medida foi realizada para a amostra de Gd comercial e no gráfico 4.12 pode ver-se a aquisição da leitura do termopar e sensor IR durante todo processo de leitura.

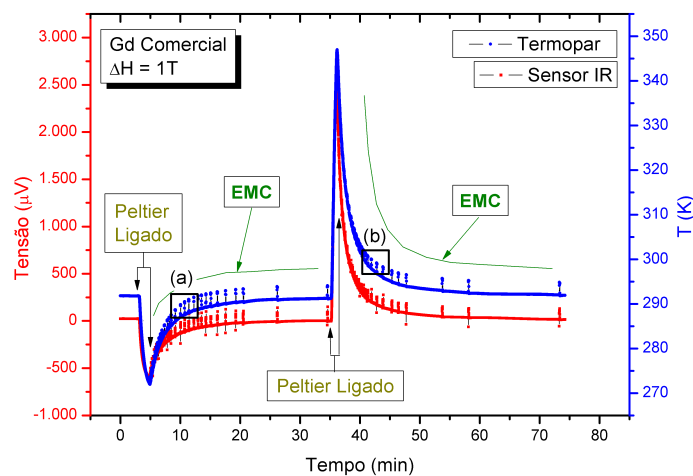


Figura 4.12: Medida dinâmica do EMC com dependência da temperatura do Gd comercial adquirida pelo sensor infravermelhos e termopar, para uma variação de campo magnético de 1T

O gráfico da figura 4.12 evidencia a região onde a amostra é arrefecida e aquecida pelo *peltier*, e o EMC medido proveniente das variação de campo magnético aplicado durante a relaxação térmica. As regiões (a) e (b) do gráfico podem ser vistas em maior detalhe nos gráficos da figura 4.13.

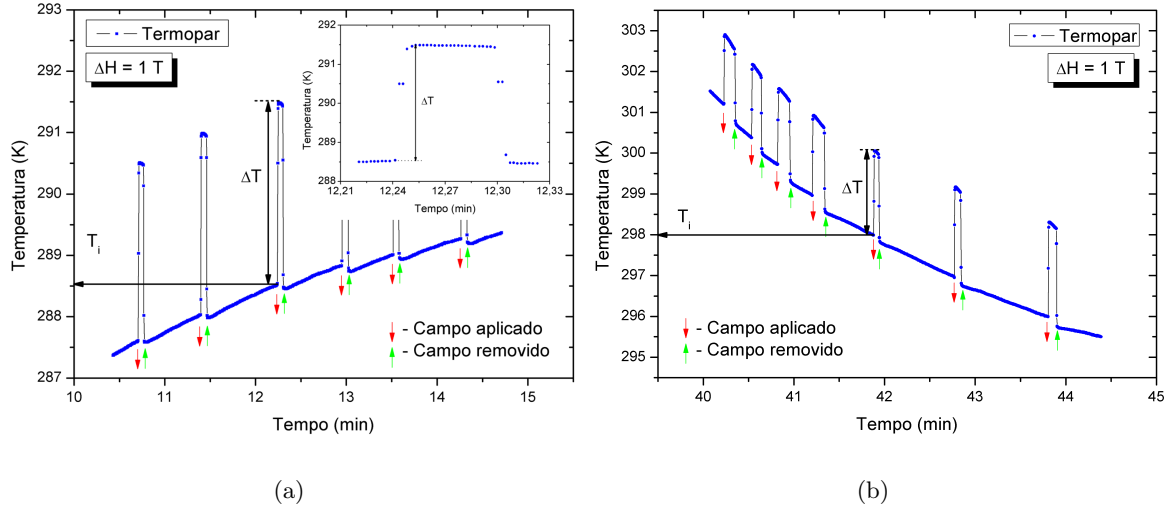


Figura 4.13: Medida dinâmica do EMC efectuada com o termopar: (a) no aumento de temperatura e (b) na diminuição de temperatura

Em ambos os gráficos da figura 4.13 é demonstrado para a medida do termopar o mesmo método de cálculo do EMC com base no critério definido atrás (secção 4.1.2). O cálculo é realizado manualmente para cada uma das variações de temperatura, possibilitando assim que seja determinado o EMC em função da temperatura desta.

Para a determinação do perfil magnetocalórico da amostra de Gd comercial realizaram-se medidas com variações de campo de 0,1 T entre 0,1 e 1 T. Os resultados do EMC foram estimados para o campo magnético aplicado (seta de cor vermelha representada na figura 4.13) e são ilustrados nos gráficos da figura 4.14.

O EMC máximo para todos os campos magnéticos ocorreu para a temperatura de 289,5 K, temperatura de Curie. O ΔT máximo, no ponto T_c é de 2,99 K para a leitura no termopar e 3,07 K para a leitura no sensor IR. Este valor máximo é obtido para o campo magnético de 1 T e diminui com a menor intensidade do campo magnético. O T_c encontrado está de acordo com os resultados da literatura, assim como o ΔT determinado para o campo magnético de 1T [22], [10] e [32]. Para os restantes campos magnéticos não é possível uma comparação com os dados da literatura, pois os valores reportados são na sua grande maioria para campos magnéticos não inferiores a 1T [19].

Em ambos os gráficos, para temperaturas elevadas (acima de 330 K) tende a existir um valor residual, mais evidente na medida do sensor IR. Este valor residual do ΔT deve-se ao decaimento mais rápido da temperatura (taxa de relaxação) da amostra nesta região que, conjugada com a menor intensidade do EMC majora o erro da determinação. Esta imprecisão está presente em toda a região de temperaturas, que leva a um erro sistemático com maior probabilidade de ocorrência em temperaturas longe da temperatura ambiente. Analisando a taxa de relaxação no intervalo de temperaturas compreendido entre 330 a 350 K da medida do termopar, obtém-se uma decaimento de $\approx 0,5 \text{ K/s}$. Ora, visto que o tempo de resposta do termopar e sensor é de $\approx 1 \text{ s}$, no instante em que se mede o EMC nesta região a medida vem

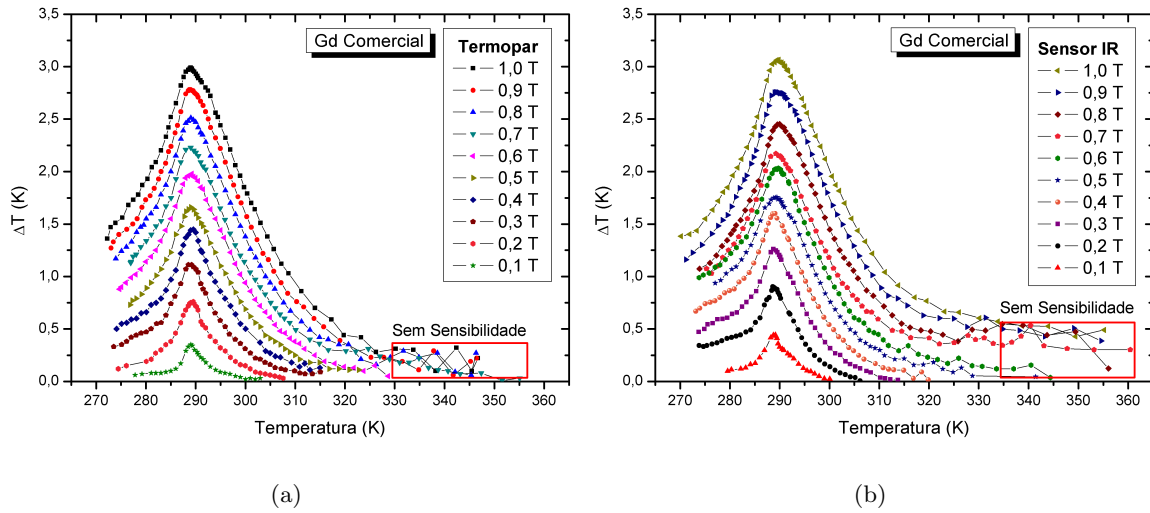


Figura 4.14: ΔT em função da temperatura do Gd comercial, induzido por uma variação de campo magnético de 0,1 a 1 T: (a) leitura do termopar e (b) leitura do sensor infravermelhos

majorada com um erro de $\approx 0,5$ K. Esse mesmo erro acaba por estar mais presente na leitura do sensor IR, visto que este apresenta problemas de medida devido a induções (secção 4.1.1) provocadas pela variação do campo magnético originando um atraso maior na sua resposta.

4.2.2 Amostra de Gd de Ames

Para avaliar a sensibilidade do sistema, foram realizadas medidas numa amostra de Gd ultra pura (ver figura 4.16) preparada no Laboratório de *Ames*. A amostra com aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ de área e 0,35 g de massa apresenta dimensões inferiores às do Gd comercial. Para a purificação desta amostra, o material é submetido a um processo designado por electrorefinação [33]. Tendo em conta que as impurezas mais comuns no Gd metálico são O, N e C [34], a amostra medida neste trabalho apresenta valores (em % atómica) destes elementos de 0.024 (O), 0.0011 (N) e 0.0017 (C). Estes valores apontam para uma pureza > 99.8 (% at.). Valores típicos de pureza para o Gd comercial rondam os 95-98 (% at.), com uma presença das principais impurezas 10 a 100 vezes superiores [34]. A pureza do material magnético afecta a intensidade do efeito magnetocalórico, particularmente visível em sistemas de efeito magnetocalórico gigante, com transições de primeira ordem [34] e [35].

O estudo e análise do EMC nesta amostra permitir-nos-á validar e avaliar a sensibilidade do sistema relativamente a materiais com estas dimensões (reduzidas) e propriedades magnetocalóricas.

4.2.2.1 Efeito Magnetocalórico à temperatura ambiente

Devido as dimensões inferiores desta amostra, foi necessário configurar o campo de visão do sensor IR. A medida é uma vez mais realizada à temperatura ambiente ($\approx 291,5$ K) sendo posteriormente determinado o EMC. O resultado é apresentado no gráfico da figura 4.15.

Conforme também referido na secção 3.3.1, figura 3.9(b) o sinal medido no sensor para esta amostra é sensivelmente 5 vezes inferior ao sinal medido na amostra de Gd comercial. O mesmo é agora demonstrado pela medida no gráfico da figura 4.15(a), onde foi obtido um ΔV de $\approx 20 \mu\text{V}$ para um ΔT de $\approx 2,7$ K. Valor muito inferior aos $\approx 90 \mu\text{V}$ encontrados na

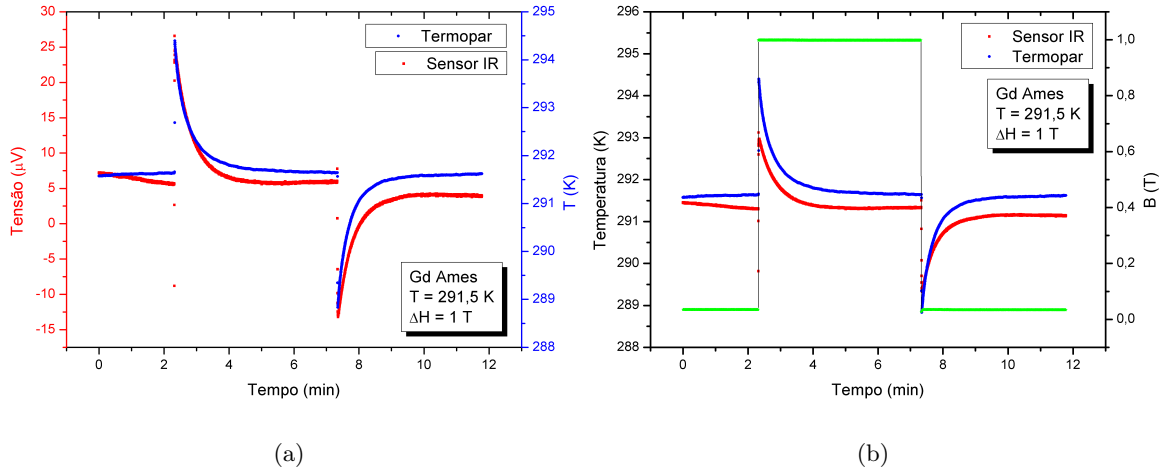


Figura 4.15: Variação de temperatura do Gd de Ames medida no sistema à temperatura 291,5 K, para um campo magnético de 1 T: (a) Leitura do sensor em tensão (μV) e termopar em temperatura (K) e (b) Leitura do sensor e termopar em temperatura (K), mais leitura do campo magnético (T)

medida do EMC para o Gd comercial à temperatura de 292,5 K (figura 4.9(a)). Contudo, o sensor IR é calibrado para esta montagem, sendo usada a curva de calibração do gráfico da figura 3.9(b) encontrada na secção 3.3.1.

Para o campo magnético aplicado é encontrado um valor de ΔT de 2,74 e 1,77 K, e para o campo magnético removido um valor de 2,81 e 1,98 K, respectivamente para a medida do termopar e sensor IR.

Os resultados obtidos pelas duas sondas de leitura são distintos, com o sensor IR a detectar uma variação de temperatura inferior, ≈ -1 K, tendo como provável justificação a não reprodutibilidade dos dados deste com a curva de calibração e a baixa sensibilidade do sinal para amostras com estas áreas. No entanto será um ponto a discutir na secção seguinte, Medida Dinâmica do EMC. É também importante mencionar mais uma vez, que nesta amostra e para esta intensidade de campo magnético (1T) as medidas não são afectadas por correntes de Foucault.

Devido ao reduzido volume de massa do Gd de Ames, os tempos de relaxação térmica rondaram valores próximos dos 2 min, bastante inferior aos 10 min estimados para a amostra de Gd comercial.

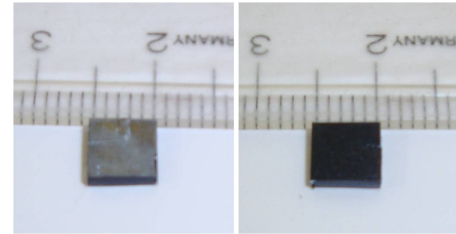


Figura 4.16: Amostra de Gd de Ames com e sem superfície pintada

4.2.2.2 Medida dinâmica do Efeito Magnetocalórico

O procedimento experimental para a medida dinâmica do EMC na amostra do Gd de Ames foi em tudo idêntico ao usado na secção 4.2.1.2. Os resultados são ilustrados nos gráficos da figura 4.17.

Relativamente à medida do sensor IR, os resultados encontram-se num intervalo de temperaturas mais curto daquilo que tem sido habitual, justificado pela calibração efectuada apenas no intervalo de temperaturas entre 285 e 295 K (secção 3.3.1, gráfico da figura 3.9(b)).

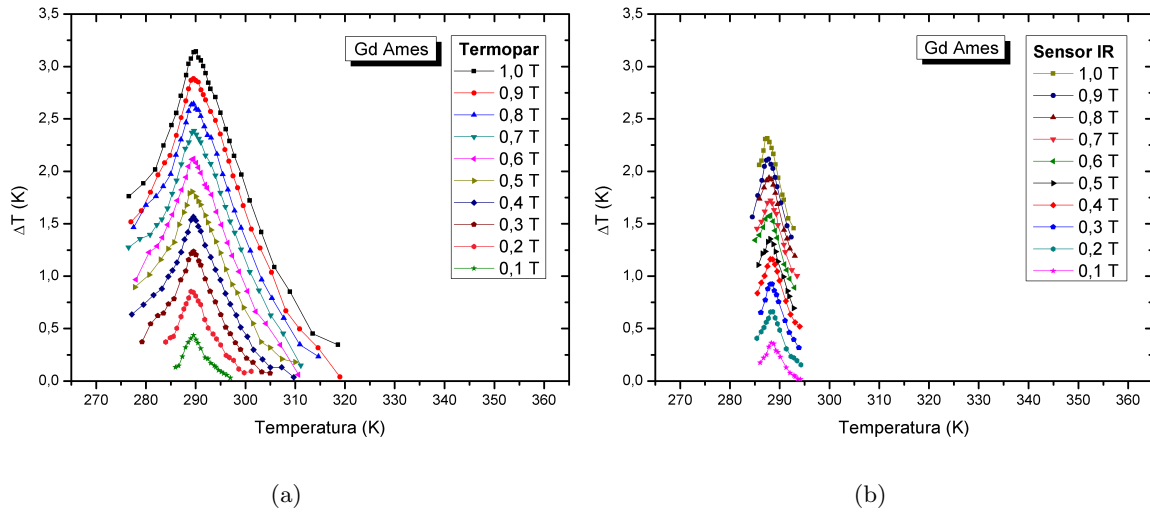


Figura 4.17: ΔT em função da temperatura do Gd de Ames, induzido por uma variação de campo magnético de 0,1 a 1 T: (a) leitura do termopar e (b) leitura do sensor infravermelhos

Da primeira análise verifica-se que os resultados obtidos para o ΔT pelas diferentes sondas de leitura não são concordantes. Tendo em conta apenas a medida para o campo magnético de 1 T, obteve-se um ΔT para o termopar e sensor IR respectivamente de 3,14 e 2,31 K. Na leitura efectuada pelo termopar o valor máximo do ΔT ocorreu para a temperatura de 290 K, enquanto que na leitura do sensor IR ocorreu para a temperatura de 287,5 K.

Os valores de ΔT e T_c obtidos pelo termopar confirmam uma vez mais o que seria de esperar deste material [17], [22], comprovando que o sistema possui a capacidade de efectuar medidas com elevada exactidão, demonstrando que existe confiança nos resultados obtidos.

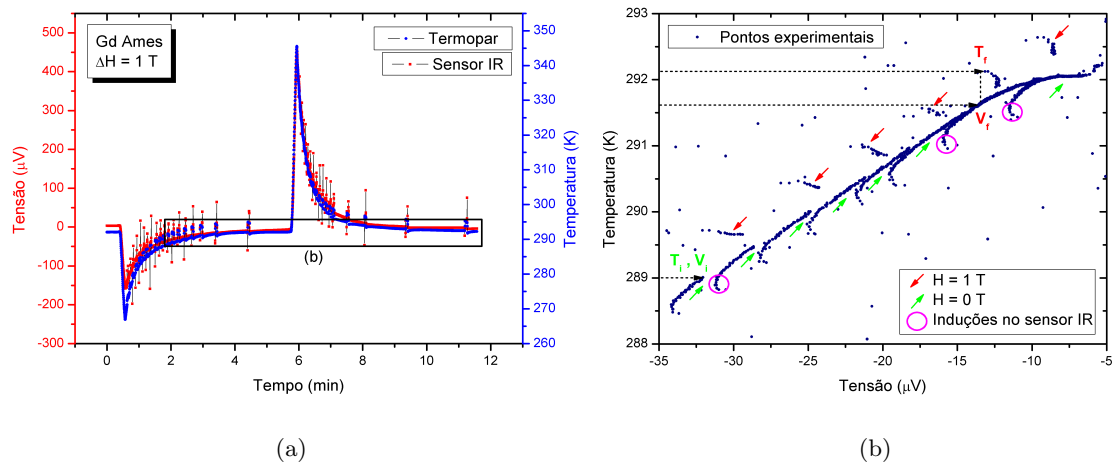


Figura 4.18: Medida dinâmica do EMC do Gd de Ames adquirida pelo sensor IR e termopar: (a) Curva *standard* do EMC com campo magnético a 1 T e (b) Temperatura medida no termopar em função da tensão medida no sensor durante a variação de campo

No entanto e de modo a fundamentar a disparidade entre os diferentes valores encontrados nas duas sondas de leitura, analisou-se detalhadamente cada um dos sinais medidos. O gráfico

da figura 4.18(a) ilustra a medida do EMC a 1 T, enquanto que no gráfico da figura 4.18(b) é analisada em detalhe a região (b) do gráfico da figura 4.18(a) quando é aplicado e removido o campo magnético, reportando a medida do termopar em função da medida do sensor IR.

No fundo, esta mesma medida equipara-se à medida da curva de calibração do sensor, mas agora com intervalos de aplicação de campo magnético. O gráfico ilustra o sinal medido quando o campo magnético tem valor nulo (seta de cor verde) e o sinal medido quando o campo é aplicado, 1 T (seta de cor vermelha). Os pontos que definem a curva com campo nulo delimitam a curva para a qual é realizada a calibração do sensor. Contudo, o que não se esperaria era que a calibração do sensor mudasse consideravelmente com o campo. Veja-se que durante aplicação do campo os pontos experimentais fogem da curva a 0 T (suposta curva de calibração) resultando num menor valor lido por parte do sensor. Tome-se como exemplo o ponto (T_i, V_i) à temperatura 289 K. Quando aplicado o campo magnético, o termopar no ponto (T_f) mede uma variação de temperatura de $\approx 3,1$ K, enquanto que o sensor no ponto (V_f) regista menos - 0,6 K. Ponto de tensão que é correspondido nos pontos da curva a 0 T para os quais é calibrado o sensor.

Neste mesmo gráfico é notável as induções ($\approx 1 \mu V$) no sinal do sensor provenientes da variação do campo magnético. Estas acabam por estar bem presentes devido à mesma ordem de grandeza do EMC medido no sensor, para campos de visão com estas áreas (reduzidas/pequenas).

A situação problemática que se encontra leva-nos também a suspeitar que a calibração encontrada na secção 3.3.1 não seja colinear com a curva de medida do EMC. No gráfico da figura 4.19 é apresentada essa mesma curva de calibração do sensor (figura 3.9(b)) e a curva do gráfico 4.18(b).

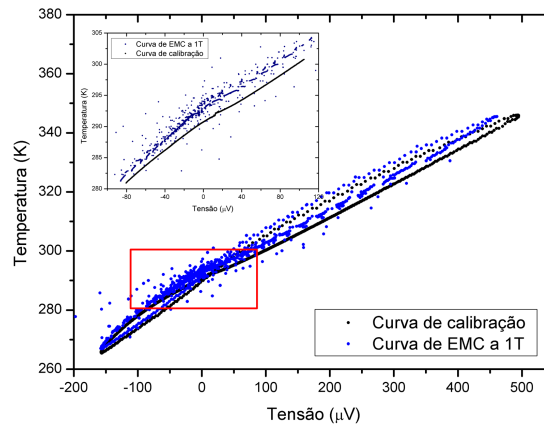


Figura 4.19: Curva de calibração e curva do EMC com campo magnético a 1 T para a amostra de Gd de Ames

Das curvas percebe-se que ambas não são idênticas, existindo um desfasamento entre as duas. Este desfasamento de $\approx 2,5$ K à temperatura de 290 K medido na curva de EMC justifica o menor valor de T_c (287,5 K) encontrado na medida efectuada pelo sensor.

Relativamente ao perfil da curva de calibração calcula-se também que questões cinéticas de temperatura justifiquem a diferença entre o sinal medido durante o arrefecimento e/ou aquecimento com o sinal da relaxação térmica da amostra. A reduzida massa da amostra aliada ao facto de o sensor medir a superfície e o termopar o interior da amostra prevê que a temperatura desta possa ser heterogénea durante procedimento de medida. Razão que justifica a diferença entre as curvas de calibração desta amostra com a da amostra de Gd comercial. Nota-se também que para o intervalo calibrado, 285 a 295 K existe uma curvatura

que apresenta um declive menor do que para a resto da curva, o que faz com que a derivada ($\frac{dT}{dV}$) nessa região seja mais próxima de zero, minimizando a proporcionalidade entre os valores medidos resultando numa menor variação do sinal medido no sensor.

Deste modo, concluímos que as principais causas para um menor valor de ΔT medido pelo sensor IR digam essencialmente respeito a:

- Alterações da calibração do sinal do sensor IR com o campo magnético.
- Induções no sensor IR.
- Não reprodutibilidade entre as medidas.
- Condições cinéticas devido à heterogeneidade de temperaturas na amostra.
- Menor declive da curva de calibração induzindo uma variação de sinal menor.

4.2.3 Comparação entre o Gd comercial e de Ames

Nos gráficos da figura 4.20 apresentam-se os resultados obtidos do EMC pela medida dinâmica, para uma variação de campo magnético de 1 T das amostras de Gd comercial e de Ames. É necessário realçar a sensibilidade do sistema em conseguir distinguir o perfil magnetocalórico de cada um dos materiais com purezas e tamanhos diferentes.

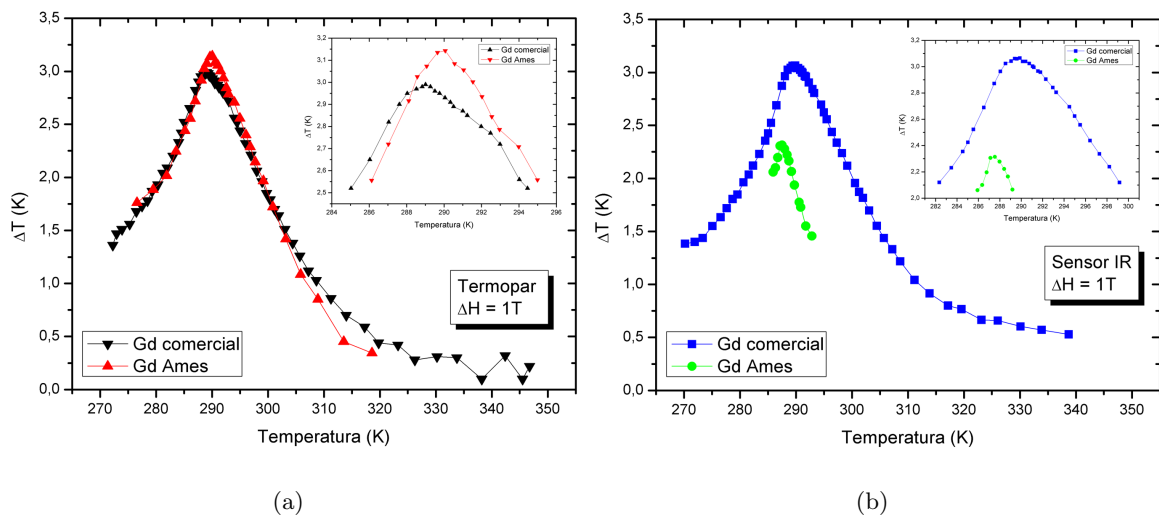


Figura 4.20: ΔT em função da temperatura do Gd comercial e de Ames, induzido por uma variação de campo magnético de 1 T: (a) leitura do termopar e (b) leitura do sensor infravermelhos

No gráfico da figura 4.20(a) apresentam-se as medidas com termopar, observando-se a diferença entre as duas amostras, no que se refere à intensidade e à definição da pico do T_c . No Gd de Ames, devido à sua maior pureza, a região em redor do T_c é característica por possuir uma pico mais bem definido, enquanto que, no Gd comercial este é mais achatado e arredondado possuindo mais o aspecto de uma banda. Relativamente às intensidades, o Gd de Ames apresenta o valor mais elevado como seria de esperar.

Já o sensor IR (figura 4.20(b)) relevou ser um potencial instrumento para a medida do EMC, conseguindo com muita precisão definir o perfil da curva para cada uma das amostras.

Os resultados em geral encontrando-se de acordo com os evidenciados na literatura [10], [22] e [32].

No gráfico da figura 4.21 é apresentada a dependência da variação de temperatura com a variação do campo magnético, à temperatura de Curie para as amostras de Gd comercial e de Ames.

Para um sistema de campo médio é conhecido que $\Delta S \propto H^n$, em que $n = \frac{2}{3}$ [36]. Este modelo fazendo uso da equação 4.1 também tem sido muito utilizado para abordar materiais com transição de fase de segunda ordem [37]. A equação permite encontrar uma relação entre o expoente n (válido somente para $T = T_c$) e os expoentes críticos beta, β e delta, δ :

$$n|_{T=T_c} = 1 + \frac{1}{\delta} \left(1 - \frac{1}{\beta} \right) \quad (4.1)$$

A aproximação presente na equação 4.2, proposta por Pecharsky *et al* [38], [39] e [40], resulta na estimativa que o ΔT_{ad} de um material ferromagnético de campo médio à temperatura de Curie sob magnetização e desmagnetização será também proporcional a $H^{2/3}$.

$$\Delta T \approx -\frac{T_c}{C_{p,H=0}} \int_0^H \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH \quad (4.2)$$

Uma boa concordância com esta aproximação foi também encontrada experimentalmente por Pecharsky *et al* em 2006, onde obteve a seguinte relação, $\Delta T_{ad} = 3,675(\Delta H^{0,7})$ para uma amostra de Gd puro e elevados campo magnéticos, até 10 T [41].

Com o objectivo de se procurar a mesma proximidade de resultados com os obtidos na referência [41], aos dados experimentais do gráfico da figura 4.21 é também interpolada a mesma lei de potência, $\Delta T = k(\Delta H^n)$.

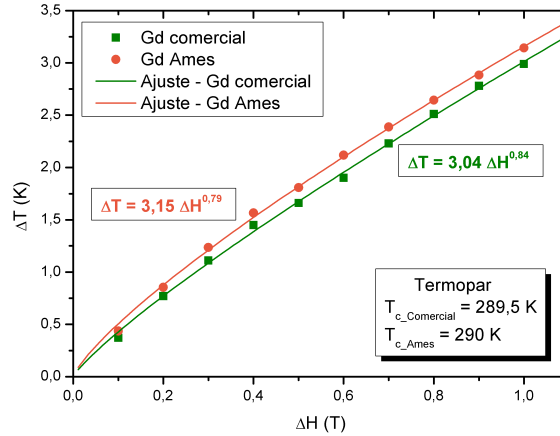


Figura 4.21: Variação de temperatura em função variação do campo magnético no Gd comercial e de Ames à temperatura de Curie, com respectivo ajuste da lei de potência

Do ajuste obteve-se um expoente (n) para o Gd comercial e de Ames respectivamente de, 0,84 e 0,79. Valores que se afastam um pouco do valor espectável de campo médio, $\frac{2}{3}$ e também do valor de 0,7 previamente referido.

Contudo é conhecido que o Gd não é um sistema de campo médio. A dependência do calor específico, c_p com o campo magnético para este sistema é contabilizada como zero e, infelizmente para outros modelos a sua dependência é desconhecida [42]. Porém, considerando o

modelo de Heisenberg com os seguintes expoentes críticos, $\beta = 0,367$ e $\delta = 4,78$ substituindo na equação 4.1 obtém-se um $n = 0,64$ [43] e [44]. O valor determinado também se afasta um pouco dos valores por nós encontrados, podendo-se dever a uma fraca interpolação do ajuste, visto que existem flutuações nos valores experimentais.

Porém, sabe-se que a procura de expoentes críticos é complexa e até à data é desconhecido que algum trabalho comprove esta dependência.

4.2.4 Correção do critério usado

Na teoria o ΔT é definido como a diferença da temperatura final e inicial induzida por uma variação de campo magnético. O valor de ΔT máximo encontrado, corresponde sempre à temperatura inicial no instante em que é aplicado o campo magnético. O que sucede muitas das vezes, é que o valor de ΔT determinado não corresponde ao valor máximo. Como consequência desta prática são responsáveis os atrasos do tempo de resposta das sondas de leitura, uma lenta variação de campo magnético, e por vezes um ambiente não adiabático faz com que o valor determinado seja menor que o valor real.

Como referido na secção 4.1.2, os tempos de resposta do termopar e sensor IR rondam aproximadamente 1 s para o impulso térmico do EMC. Como as medidas no nosso sistema não foram realizadas num ambiente adiabático (prescindido da utilização de vácuo), imediatamente após a variação de campo magnético ocorre um processo de dissipação térmica que dependerá do volume/massa da amostra. Como consequência desta dissipação térmica e atraso do tempo de resposta, o valor de ΔT determinado é menor.

Nos gráficos da figura 4.22 é ilustrado mais uma vez o nosso critério e um método alternativo para uma estimativa mais rigorosa do valor do ΔT no instante em que o campo magnético é aplicado. Para isso, é usada a amostra de Gd comercial perto da temperatura ambiente ($\approx 296,1$ K).

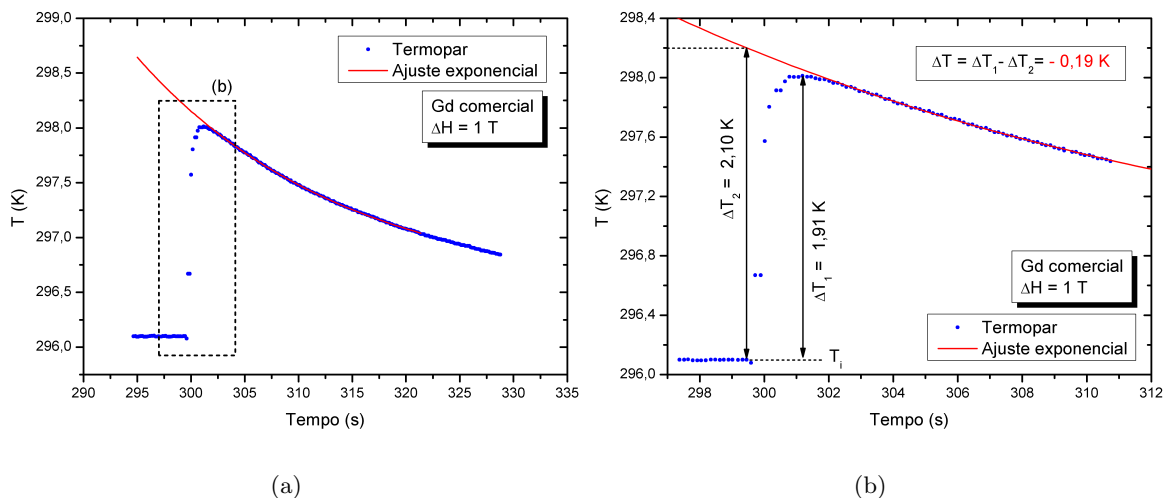


Figura 4.22: (a) Ajuste exponencial aos pontos experimentais com campo magnético aplicado (b) comparação do ΔT determinado com ambos os métodos

No gráfico da figura 4.22(a) ajustou-se aos pontos experimentais uma função exponencial que descreve com rigor o decaimento da temperatura da amostra após aplicação do campo magnético. A partir desta extrapolação pode estimar-se com precisão qual o ΔT esperado no momento em que o campo magnético é aplicado. Analisando o gráfico da figura 4.22(b),

encontramos dois valores de ΔT diferentes. Um, determinado com base no nosso critério, com valor de 1,91 K e o outro com base na estimativa do ajuste aos pontos experimentais, com valor de 2,10 K, para a temperatura de 296,1 K. Esta diferença entre os dois valores, (-0,19 K) pressupõem que exista sempre um desvio relativo aos nossos valores de EMC determinados.

A situação passa a ser mais complexa, quando transitamos para as medidas de EMC em varrimento. Deixamos de medir o ΔT associado a uma temperatura fixa, como anteriormente, e passamos a determinar o ΔT num varrimento de temperaturas. Para este tipo de medidas há que contabilizar a mais a taxa de relaxação térmica da amostra, ao tempo de resposta e ao decaimento da temperatura do sistema. Isto é, no momento da relaxação térmica da amostra quando aplicado o campo magnético numa dada temperatura, o ΔT encontrado pode vir adicionado ou subtraído do valor correspondente à taxa de relaxação térmica da amostra nesse intervalo de temperaturas. Visualizemos os gráficos das figuras 4.23, 4.24 e 4.25.

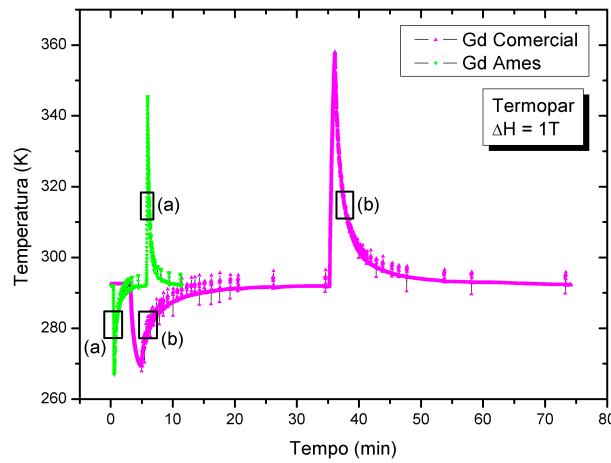


Figura 4.23: Medida dinâmica do EMC das amostras de Gd comercial e de Ames adquirida pelo termopar, para uma variação de campo magnético de 1T

No gráfico da figura 4.23 pode ver-se a diferença dos tempos da medida entre as duas amostras. Devido à reduzida massa da amostra de Gd de Ames o tempo de relaxação térmica desta é muito inferior ao tempo de relaxação da amostra de Gd comercial. Para se ter uma ideia dos valores das taxas de relaxação, foi obtido um valor para a amostra de Gd comercial de 0,16 K/s e para o Gd de Ames de 0,95 K/s, num intervalo de temperatura de 300 a 340 K.

Como no início desta secção estimou-se o real valor de ΔT para uma medida à temperatura ambiente (figura 4.22), o mesmo é agora efectuado para uma medida de EMC em varrimento, de modo a quantificar-se os desvios entre ambos os métodos. Analisaremos o ΔT em duas regiões distintas do gráfico da figura 4.23, numa região abaixo da temperatura ambiente (figura 4.24) e noutra, acima da temperatura ambiente (figura 4.25).

Para a temperatura abaixo da temperatura ambiente, a diferença de valores do ΔT entre os dois métodos foi de 0,08 e 0,15 K respectivamente para, a amostra de Gd comercial e de Ames. Curiosamente, os valores estimados pelo ajuste foram de menor valor do que os apresentados pelo nosso critério. Contudo, não deixa de estar correcto, visto que o sinal positivo é consequência do favorecimento do aumento de temperatura da amostra, por esta estar abaixo da temperatura ambiente. Sempre que assim se verificar o critério tido em conta por nós irá majorar o valor de ΔT devido ao atraso de resposta das sondas de leitura.

Já, numa região acima da temperatura ambiente, a diferença de valores do ΔT entre os

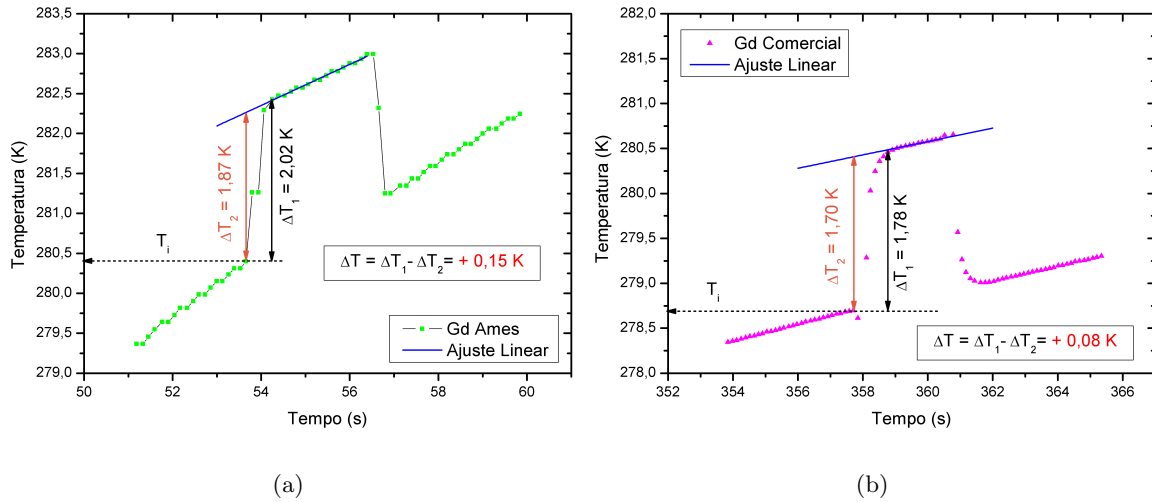


Figura 4.24: ΔT determinado com o critério e com o ajuste linear, para uma temperatura abaixo da temperatura ambiente: (a) Gd Ames e (b) Gd comercial

dois métodos foi de -0,14 e -0,23 K respectivamente para, a amostra de Gd comercial e de Ames. Novamente, é a amostra de Gd de Ames que apresenta o maior desvio para os valores encontrados. Algo esperado, visto que a relaxação da temperatura tem influência directa na determinação do ΔT para amostras com reduzida massa. Para temperaturas superiores à temperatura ambiente, o ΔT (EMC) tende a ser atenuado pela relaxação térmica da amostra devido ao mesmo sentido da dissipação térmica do sistema, fazendo com que o valor de ΔT determinado por nós seja menor que o previsto.

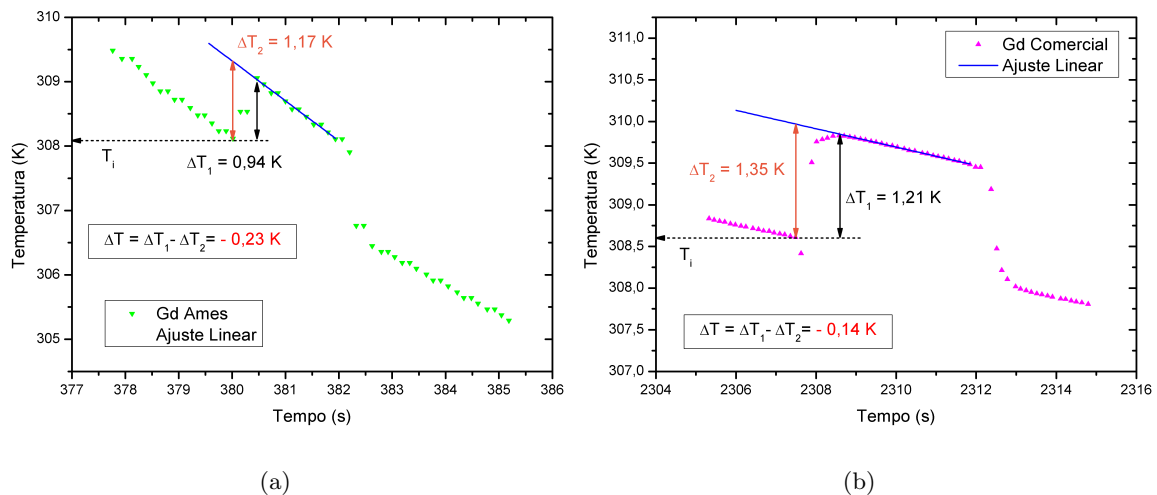


Figura 4.25: ΔT determinado com o critério e com o ajuste linear, para uma temperatura acima da temperatura ambiente: (a) Gd Ames e (b) Gd comercial

Esta forma de estimar o ΔT , também já reportada na literatura [45], permite-nos corrigir e determinar com maior exactidão o seu valor em todo o intervalo de temperatura para um sistema de varrimento. Porém, este método é mais relevante quando é usado nos limites de

temperatura (é o caso das regiões (a) e (b) do gráfico da figura 4.23), onde a taxa de relação é mais elevada e os desvios são maiores. Já, quando a temperatura da amostra se aproxima da temperatura ambiente, onde o sistema tende para o equilíbrio térmico, a taxa de relaxação é muito menor reduzindo a contribuição do seu valor para a diferença entre os dois métodos.

4.3 Medida do Efeito Magnetocalórico utilizando uma câmara Termográfica

De um modo diferente ao que tem sido descrito até ao momento, nesta secção a medida do EMC é efectuada com uma câmara termográfica. A câmara foi cedida por empréstimo da empresa BOSCH Termotecnologia no âmbito de um estágio que realizei na mesma empresa durante este ano lectivo. É de salientar o apoio, a dedicação e disponibilidade dos orientadores do estágio na empresa que desde cedo se interessaram e mostraram dispostos a colaborar com o trabalho de investigação que em paralelo fui desenvolvendo na universidade e que aqui apresento. Deste modo foi possível utilizar a câmara termográfica *FLIR SYSTEMS - Thermovision A320* para a medida do EMC na amostra de Gd comercial. O procedimento experimental é simples, sendo apenas necessário o magnete de campo fixo (figura 3.1 (j)), a amostra de Gd comercial e a câmara. Durante o processo da medida fez-se deslocar o Gd comercial, movimentando-o quer para o interior quer para o exterior do magnete, enquanto que a câmara permanecia fixa, direccionada e focada no corpo da amostra. Foram realizadas leituras para diferentes campos e os resultados são apresentados na figura 4.26.

As medidas evidenciaram um enorme sucesso e foram relevantes no que toca à homogeneidade de temperaturas relativamente à superfície da amostra. A capacidade de se obter um mapeamento de toda a região de temperaturas na superfície da amostra permite-nos afirmar que a amostra está sob condições de campo magnético homogéneo, sendo isso claro pela uniformidade de temperaturas. Também da análise macroscópica das imagens obtidas pela câmara, pode afirmar-se que as impurezas não contribuem para uma heterogeneidade de temperaturas na superfície do Gd comercial. Este tipo de medida usando uma câmara termográfica também já foi reportado na literatura pelo grupo dinamarquês de Risø [46].

Relativamente aos resultados obteve-se uma variação de temperatura máxima de 2,5 K para uma variação de campo magnético de 1 T, à temperatura de 299,4 K. A mesma variação de temperatura também foi obtida mas agora para uma variação de campo magnético de -1 T. Porém, o valor determinado ($\Delta T = 2,5$ K) está um pouco acima do previsto ($\Delta T = 2,0$ K) para a temperatura de medida, $\approx 299,5$ K. Uma possível justificação para esta discrepância de valores está associada à dificuldade em obter um valor de temperatura absoluta. A temperatura ambiente no laboratório no momento da medida foi de ≈ 296 K (medida no controlador de temperatura do sistema), enquanto que a temperatura indicada pela câmara foi de $\approx 299,5$ K. Esta divergência entre os dois valores de temperaturas deve-se sobretudo ao diferente ajuste de calibração que cada equipamento de medida utiliza para determinar a sua temperatura absoluta. Isto leva-nos a supor que o EMC de 2,5 K para um campo de 1 T não corresponde à temperatura de 299,4 K, mas sim, à temperatura de ≈ 296 K. Neste caso, a variação de temperatura medida (2,5 K) aproxima-se do valor medido à temperatura de 296 K, comprovada no gráfico da figura 4.14(a).

A figura 4.27 ilustra a leitura da câmara para uma variação de campo magnético de 1 T. Denota-se a velocidade de aquisição da mesma, onde a variação de temperatura é detectada ao longo do percurso da variação de campo magnético, sem qualquer indução proveniente do fluxo de campo e ruído mecânico, visto que a câmara está ausente de qualquer uma dessas contribuições.

Relativamente aos restantes resultados obtidos para os outros valores de campo magnético,

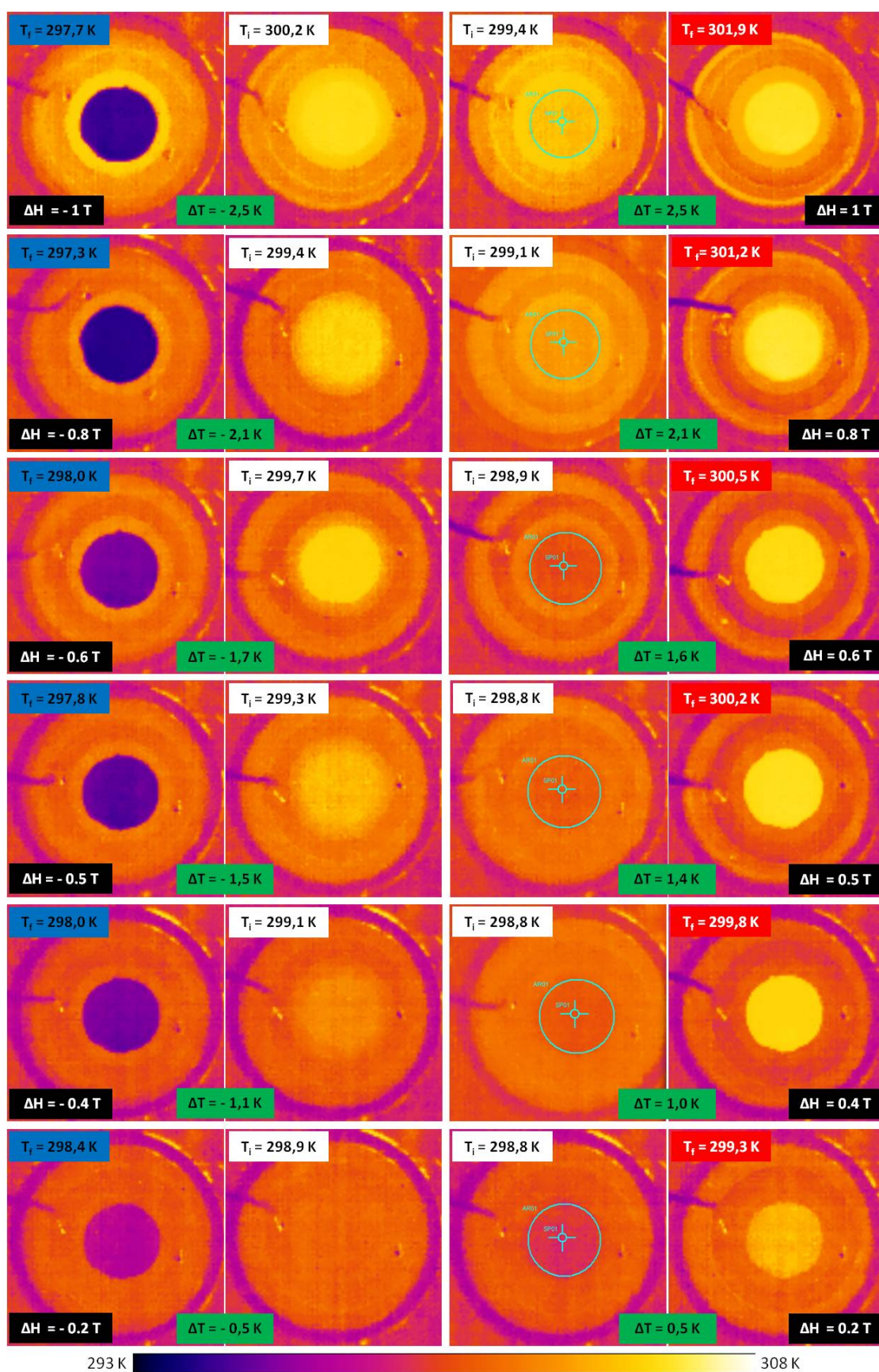


Figura 4.26: Resultados da medida do EMC obtidos através da câmara termográfica *FLIR SYS-TEMS - Thermovision A320* para diferentes campos magnéticos, numa amostra de Gd.

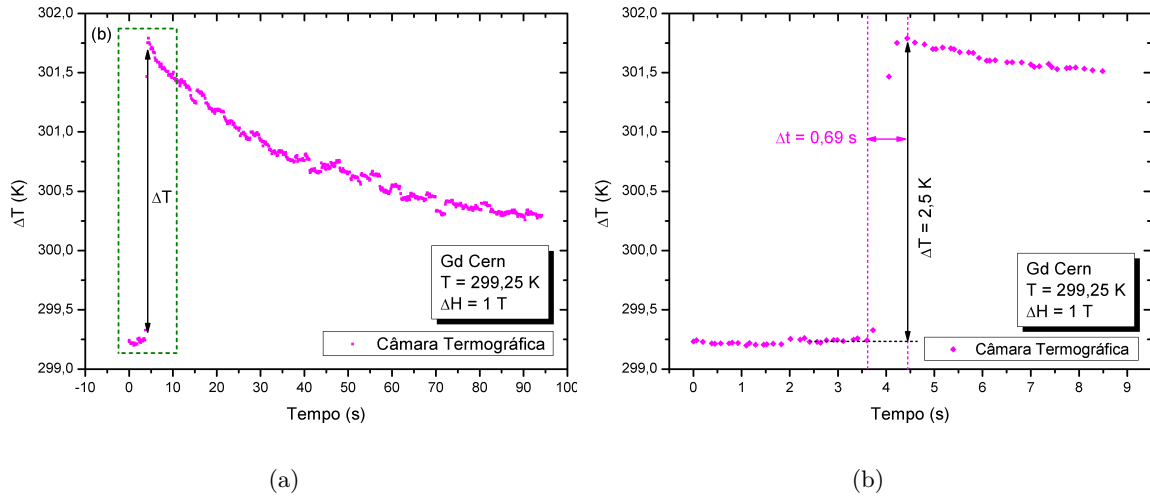


Figura 4.27: Variação de temperatura do Gd comercial medida com câmara termográfica: (a) impulso do EMC e (b) ampliação do impulso do EMC com detalhe do tempo do resposta

estes aparentam estar de acordo com o esperado, demonstrando uma enorme sensibilidade por parte da câmara na detecção de variações de temperatura.

Como conclusão parcial, com uma simples câmara termográfica conseguiu obter-se tanta ou mais informação comparativamente com o sistema desenvolvido para a medida do EMC à temperatura ambiente, tendo como vantagem uma imagem 2D da distribuição de temperaturas. Em contra-partida, a sua aplicação não é possível na medida dinâmica do EMC, visto que seria necessário alterar todo o *setup* do porta-amostras. É um equipamento que apresenta uma baixa resolução, 0,1 K comparativamente com a resolução do sensor, $\approx 0,01$ K e um custo bastante mais elevado. Aproximadamente 10 - 20 vezes superior ao custo do sensor infravermelhos (600 €).

Conclusões e Trabalhos Futuros

Durante o desenvolvimento do trabalho apresentado foram estudadas e avaliadas as potencialidades do novo sistema de medida directa do efeito magnetocalórico, para a sua utilização na investigação de amostras com potencial aplicação em sistemas de refrigeração magnética. Este sistema com a particularidade de medir amostras sem contacto térmico, utilizando para isso um sensor infravermelhos, constitui uma promissora alternativa para a medida do EMC pelo método directo. Revelou apresentar um conjunto de vantagens comparativamente com o tradicional termopar, desde a colocação do mesmo e/ou perdas térmicas entre o contacto e a amostra. Por outro lado, permite a rentabilização do tempo, visto que simplifica o processo da medida.

O *setup* experimental proposto é constituído por um porta-amostras, equipamentos de aquisição e um ímã de campo fixo. O porta-amostras permite medidas do efeito magnetocalórico utilizando o termopar e sensor infravermelhos em simultâneo e um sistema de variação de temperatura da amostra para realizar medidas em varrimento. Este pode funcionar também como câmara de vácuo.

Durante o trabalho foi desenvolvido um software capaz de realizar uma aquisição rápida e visualização em tempo real dos dados, para posteriormente serem analisados.

Relativamente aos resultados experimentais, inicialmente foram realizados testes para a validação do sistema usando-se duas amostras/pedaços de Cobre e Teflon para encontrar possíveis sinais parasitas no sistema. Quanto ao tempo de resposta do termopar e sensor infravermelhos, este foi determinado com base no impulso térmico do efeito magnetocalórico de uma amostra de Gd comercial, tendo-se obtido um valor próximo de 1 s.

O efeito magnetocalórico foi medido numa amostra de Gd comercial e de Ames para uma temperatura fixa e em função da temperatura (medida dinâmica do EMC). As medidas dinâmicas foram realizadas para campos magnéticos em passo de 0,1 T entre 0,1 e 1 T. Os resultados da medida da amostra de Gd comercial determinaram um T_c a 289,5 K, com um valor de ΔT de 2,99 K para a leitura do termopar e 3,07 K para a leitura do sensor infravermelhos, numa variação de campo magnético de 1 T. Para a amostra de Gd de Ames o T_c foi obtido a 290 K, com um valor de ΔT de 3,14 K para a leitura do termopar. No sensor IR, o valor de T_c foi diferente do que seria de esperar, 287,5 K, com um valor de ΔT de 2,31 K. Esta diferença deve-se sobretudo à baixa sensibilidade em $\mu V/K$ e à má reprodutibilidade dos dados do sensor IR para amostras com menor área.

É também aplicado um método de correcção e estimativa do valor de ΔT esperado, com base num ajuste aos dados experimentais. Conclui-se ainda que amostras com menor massa estão sujeitas a um erro maior do valor do ΔT , para temperaturas afastadas da temperatura ambiente.

Por fim, mediu-se à temperatura ambiente (≈ 296 K) o EMC na amostra de Gd comercial usando uma câmara termográfica. Foi obtido um valor de ΔT de 2,5 K para uma variação de campo magnético de 1 T e a imagem termográfica comprovou que a distribuição de temperatura na superfície da amostra é homogênea quando aplicado e removido o campo magnético.

Relativamente ao trabalho futuro, este passará essencialmente por melhorar e otimizar aquele que ainda é um sistema em fase inicial de desenvolvimento.

Contudo, o sistema já nos permitiu medir o EMC numa manganite, $\text{La}_{0,54}\text{Eu}_{0,16}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ obtendo-se um $\Delta T_{\max} = 0,74$ K para uma variação de campo de 1 T. A partir da substituição de La por Eu na manganite $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ foi possível alterar o T_c de ≈ 365 K, para mais perto da temperatura ambiente (296 K), de acordo com um estudo anterior [47].

A curto prazo, as medidas podem ser realizadas em vácuo. O porta-amostras assim o permite, estando apto para fazer vazio no seu interior e comparar as medidas obtidas com as já existentes. Esta particularidade é extremamente importante para as medidas dinâmicas do EMC, pois permitirá diminuir a taxa de relaxação térmica da amostra. Outros pontos são:

1. Reduzir o sinal parasita proveniente da variação de campo magnético.
2. Calibrar para diferentes campos de visão o sensor IR e introduzir as respectivas curvas de calibração no software do nanovoltímetro para que este compense automaticamente a temperatura ambiente.
3. O deslocamento da amostra para o interior e exterior do campo pode ser modificado, para isso é necessário substituir o manípulo rotativo por um motor eléctrico de passo e automatizá-lo com o software *MCE Direct*, realizando de forma autónoma a totalidade do procedimento da medida dinâmica do EMC.
4. Futuramente, pode-se pensar em controlar a temperatura da amostra. Para isso, e dispondo já de um equipamento controlador de temperatura, este devidamente programado pode fixar a temperatura da amostra para a medida dinâmica do EMC. Passar-se-ia a ter um sistema de varrimento e/ou temperatura controlada.
5. Modificar a montagem experimental de modo a se movimentar o magnete e não o porta-amostras, terminando com o ruído mecânico na leitura do sensor devido ao deslocamento. A fonte de campo magnético poderia igualmente ser substituída por um electromagnete, para campos estáticos ou pulsados.

Com estas alterações espera-se obter um sistema totalmente automatizado de medida, com uma melhoria das condições adiabáticas e tempo de resposta, esperando-se poder efectuar futuramente medidas do EMC em filmes finos.

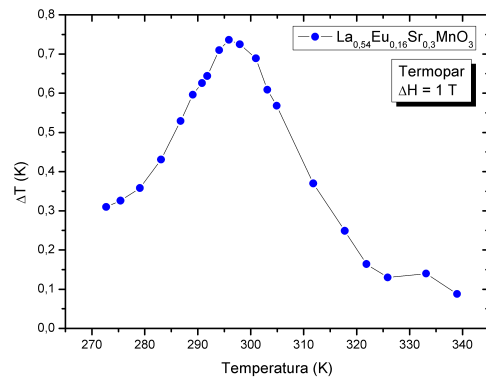


Figura 5.1: Variação de temperatura medida numa Manganite para um campo magnético de 1 T

Referências

- [1] A. M. Tishin and Y. I. Spichkin, *The Magnetocaloric Effect and its Applications*. Institute of Physics Publishing, 2003.
- [2] E. Warburg Ann. Phys., vol. 13, pp. 141–164, 1881.
- [3] P. Debye, “Some observations on magnetisation at a low temperature,” *Annalen Der Physik*, vol. 81, no. 25, pp. 1154–1160, 1926.
- [4] W. F. Giaque, “A thermodynamic treatment of certain magnetic effects. A proposed method of producing temperatures considerably below, 1(0) absolute,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 49, pp. 1864–1870, 1927.
- [5] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, “Magnetocaloric materials,” *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, pp. 387–429, 2000.
- [6] G. V. Brown, “Magnetic Heat Pumping near Room-Temperature,” *Journal of Applied Physics*, vol. 47, pp. 3673–3680, 1976.
- [7] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “Giant magnetocaloric effect in $Gd-5(Si_2Ge_2)$,” *Physical Review Letters*, vol. 78, no. 23, pp. 4494–4497, 1997.
- [8] S. Gama, A. A. Coelho, A. de Campos, A. M. G. Carvalho, F. C. G. Gandra, P. J. von Ranke, and N. A. de Oliveira, “Pressure-induced colossal magnetocaloric effect in $MnAs$,” *Physical Review Letters*, vol. 93, no. 23, pp. 237202–1–237202–4, 2004.
- [9] S. C. Santos, *Medida Directa do Efeito Magnetocalórico com Sensor de Infravermelhos*. Projecto de Licenciatura em Engenharia Física, Universidade de Aveiro, 2008.
- [10] K. A. Gschneidner, V. K. Pecharsky, and A. O. Tsokol, “Recent developments in magnetocaloric materials,” *Reports on Progress in Physics*, vol. 68, no. 6, pp. 1479–1539, 2005.
- [11] E. Bruck, “Developments in magnetocaloric refrigeration,” *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 38, no. 23, pp. R381–R391, 2005.
- [12] J. S. Amaral, *Studies on magnetocaloric and magnetic coupling effects*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, 2009.
- [13] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*. John Wiley & Sons - Second Edition, 1985.

- [14] Disponível em: <http://magnetocaloric.web.ua.pt/mce.html>, "The Magnetocaloric Project", Acesso em 15 de Julho de 2010.
- [15] M. Reis, "A reinvenção da geladeira," Scientific American Brasil, pp. 44–49, 2005.
- [16] J. S. Amaral, "Estudo de Manganites modificadas com Iões de Terras Raras," Master's thesis, Universidade de Aveiro, 2005.
- [17] B. R. Gopal, R. Chahine, and T. K. Bose, "Sample translatory type insert for automated magnetocaloric effect measurements," Review of Scientific Instruments, vol. 68, no. 4, pp. 1818–1822, 1997.
- [18] P. Weiss and R. Forrer Ann. Phys., vol. 5, p. 153, 1926.
- [19] S. M. Benford and G. V. Brown, "T-S Diagram for Gadolinium near the Curie-Temperature," Journal of Applied Physics, vol. 52, no. 3, pp. 2110–2112, 1981.
- [20] A. E. Clark and E. Callen, "Cooling by Adiabatic Magnetization," Physical Review Letters, vol. 23, no. 6, p. 307, 1969.
- [21] S. Y. Dankov, A. M. Tishin, V. K. Pecharsky, and K. A. Gschneider, "Experimental device for studying the magnetocaloric effect in pulse magnetic fields," Review of Scientific Instruments, vol. 68, no. 6, pp. 2432–2437, 1997.
- [22] F. Canepa, S. Cirafici, M. Napoletano, C. Ciccarelli, and C. Belfortini, "Direct measurement of the magnetocaloric effect of microstructured Gd eutectic compounds using a new fast automatic device," Solid State Communications, vol. 133, no. 4, pp. 241–244, 2005.
- [23] Disponível em: <http://www.amtc.ru/en/>, "Empresa AMT&C", Acesso em 16 de Novembro de 2010.
- [24] A. M. Tishin, *Magnetocaloric Effect in Heavy Rare Earth Metals and their Alloys*. PhD thesis, Moscow State University, 1988.
- [25] C. R. H. Bahl and K. K. Nielsen, "The effect of demagnetization on the magnetocaloric properties of gadolinium," Journal of Applied Physics, vol. 105, no. 1, pp. –, 2009.
- [26] H. H. Sample, B. L. Brandt, and L. G. Rubin, "Low-Temperature Thermometry in High Magnetic-Fields," Review of Scientific Instruments, vol. 53, no. 8, pp. 1129–1136, 1982.
- [27] D. B. Richards, L. R. Edwards, and S. Legvold, "Thermocouples in Magnetic Fields," Journal of Applied Physics, vol. 40, no. 9, p. 3836, 1969.
- [28] B. R. Gopal, R. Chahine, M. Foldeaki, and T. K. Bose, "Noncontact Thermoacoustic Method to Measure the Magnetocaloric Effect," Review of Scientific Instruments, vol. 66, no. 1, pp. 232–238, 1995.
- [29] V. Basso, M. Kupferling, C. P. Sasso, and L. Giudici, "A Peltier cell calorimeter for the direct measurement of the isothermal entropy change in magnetic materials," Review of Scientific Instruments, vol. 79, no. 6, pp. –, 2008.
- [30] Disponível em: <http://www.exergen.com/industry/PDFs/precalirtctfamdatasheet.pdf>, "IRT/c.3X-K-80F/27C", Acesso em 13 de Julho de 2010.
- [31] Disponível em: <http://www.exergen.com/industry/PDFs/uirtc4r2.pdf>, "micro IRT/c.4-K-440F/220C", Acesso em 13 de Julho de 2010.

- [32] R. Bjork, C. R. H. Bahl, and M. Katter, “*Magnetocaloric properties of $\text{LaFe}_{13-x}\text{Co}_x\text{Si}_y$ and commercial grade Gd*,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 322, no. 24, pp. 3882–3888, 2010.
- [33] H. Nagai, B. J. Beaudry, and K. A. Gschneidner, “*Purification of Gadolinium by Electrorefining*,” *Metallurgical Transactions B-Process Metallurgy*, vol. 9, no. 1, pp. 25–28, 1978.
- [34] K. A. Gschneidner and V. K. Pecharsky, “*Magnetic refrigeration materials (invited)*,” *Journal of Applied Physics*, vol. 85, no. 8, pp. 5365–5368, 1999.
- [35] Y. Long, Y. Chen, L. Li, F. Wan, C. Li, Z. Liu, and G. Wu, “*Magnetocaloric effect in $\text{Gd}_5\text{Si}_{1.85}\text{Ge}_{2.15}$ prepared by Gd metal with lower purity*,” *Chinese Science Bulletin*, vol. 48, no. 17, pp. 1791–1793, 2003.
- [36] H. Oesterreicher and F. T. Parker, “*Magnetic Cooling near Curie Temperatures above 300-K*,” *Journal of Applied Physics*, vol. 55, no. 12, pp. 4334–4338, 1984.
- [37] V. Franco, A. Conde, J. M. Romero-Enrique, and J. S. Blazquez, “*A universal curve for the magnetocaloric effect: an analysis based on scaling relations*,” *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 20, no. 28, 2008.
- [38] S. W. Biernacki and H. J. Schulz, “*Adiabatic temperature change in perovskite manganites*,” *Physical Review B*, vol. 70, no. 9, 2004.
- [39] V. K. Pecharsky, K. A. Gschneider, A. O. Pecharsky, and A. M. Tishin, “*Thermodynamics of the magnetocaloric effect*,” *Physical Review B*, vol. 6414, no. 14, 2001.
- [40] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “*Some common misconceptions concerning magnetic refrigerant materials*,” *Journal of Applied Physics*, vol. 90, no. 9, pp. 4614–4622, 2001.
- [41] V. K. Pecharsky and K. A. Gschneidner, “*Advanced magnetocaloric materials: What does the future hold?*,” *International Journal of Refrigeration-Revue Internationale Du Froid*, vol. 29, no. 8, pp. 1239–1249, 2006.
- [42] H. E. Stanley, *Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena*. Oxford Science Publication, 1971.
- [43] S. Blundell, *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, 2001.
- [44] J. M. Yeomans, *Statistical Mechanics of Phase Transitions*. Oxford University Press, 1992.
- [45] A. R. Dinesen, S. Linderoth, and S. Morup, “*Direct and indirect measurement of the magnetocaloric effect in a $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ ceramic perovskite*,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 253, no. 1-2, pp. 28–34, 2002.
- [46] D. V. Christensen, R. Bjork, K. K. Nielsen, C. R. H. Bahl, A. Smith, and S. Clausen, “*Spatially resolved measurements of the magnetocaloric effect and the local magnetic field using thermography*,” *Journal of Applied Physics*, vol. 108, no. 6, pp. –, 2010.
- [47] J. S. Amaral, M. S. Reis, V. S. Amaral, T. M. Mendonca, J. P. Araujo, M. A. Sa, P. B. Tavares, and J. M. Vieira, “*Magnetocaloric effect in Er- and Eu-substituted ferromagnetic La-Sr manganites*,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 290, pp. 686–689, 2005.